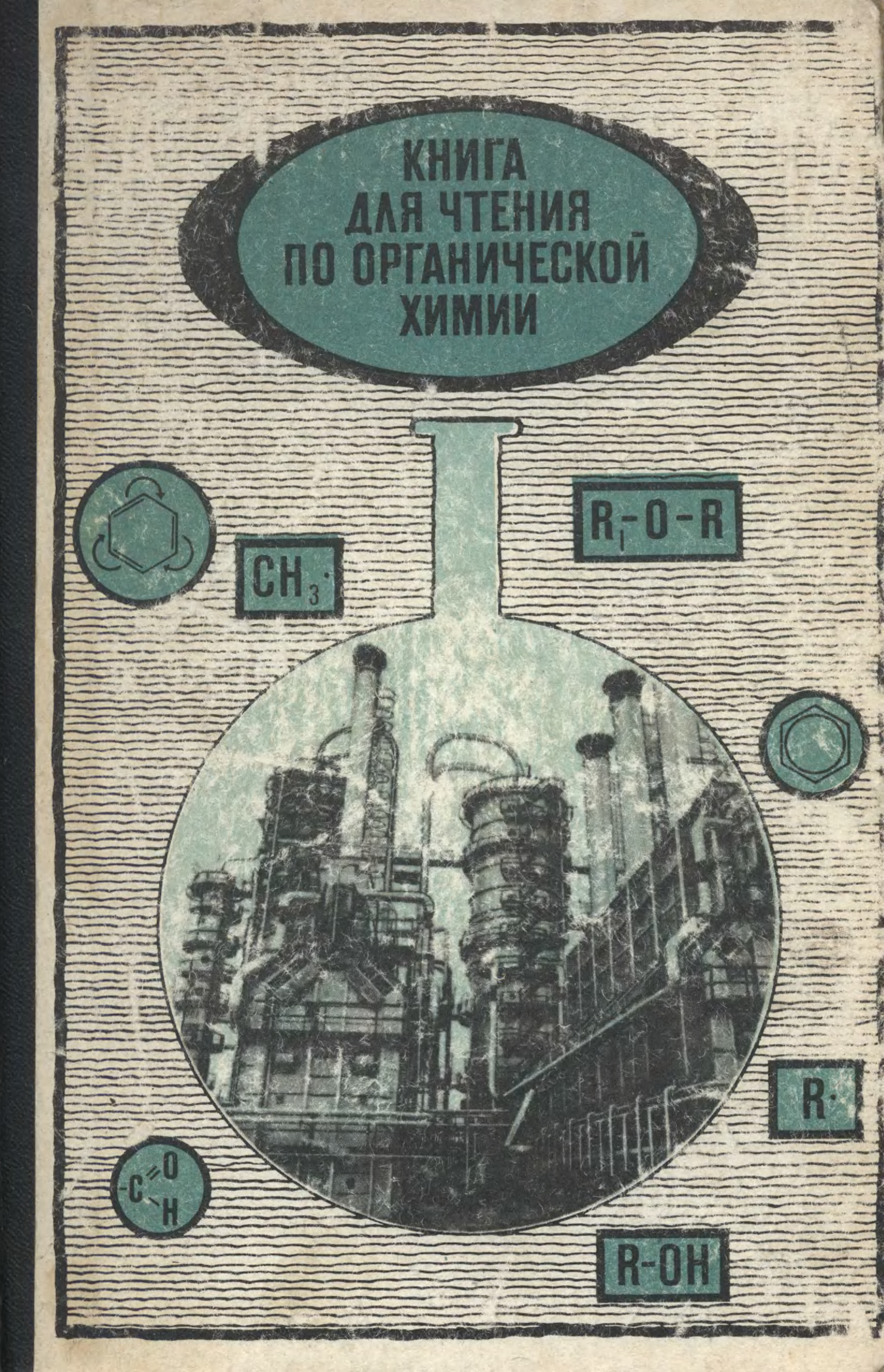
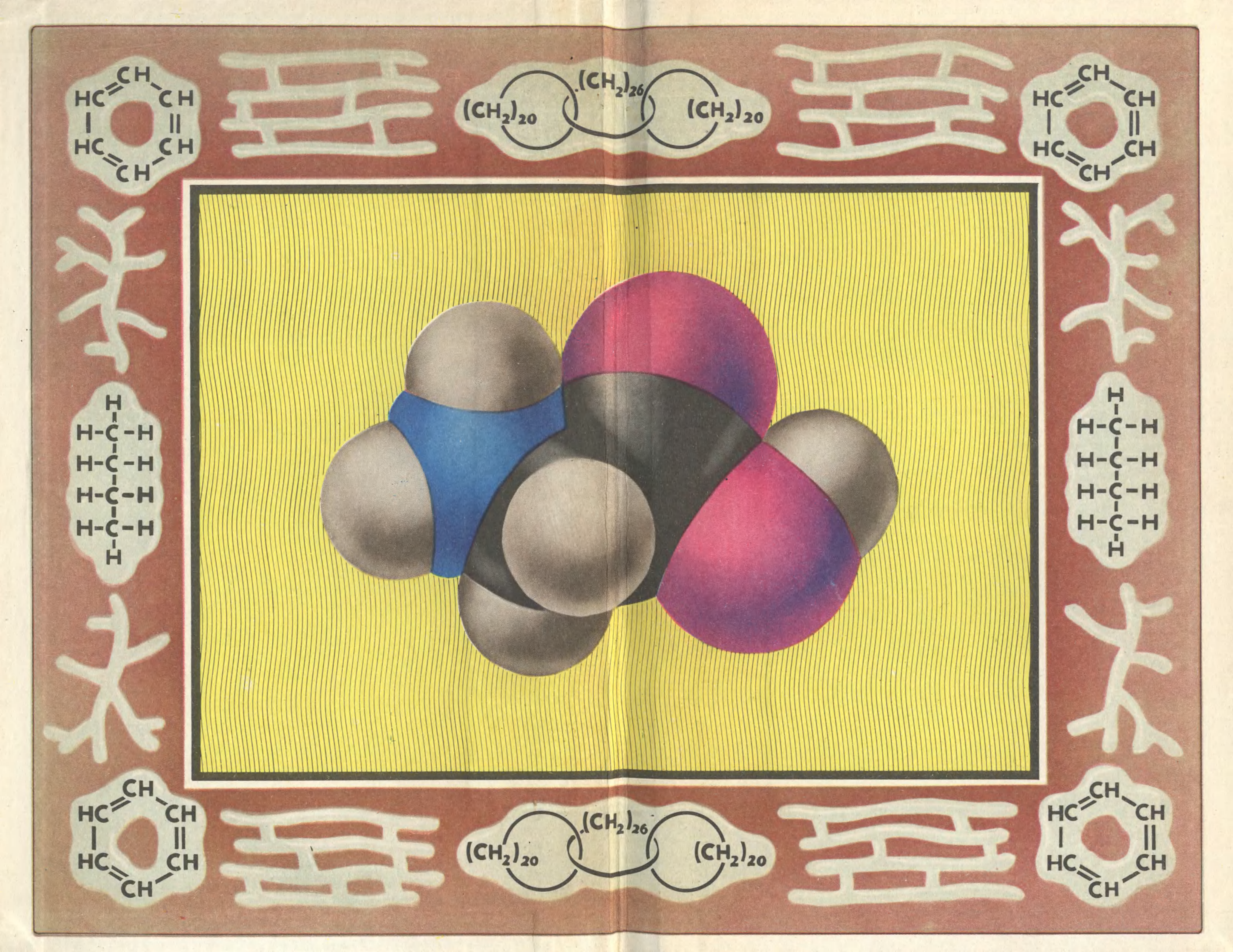

КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО ХИМИИ
КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
CH3·
R1-O-R
R·
-C=O -H
R-OH


$(CH_2)_{20}$
$(CH_2)_{26}$
$(CH_2)_{20}$
HC=CH
CH
HC
CH
HC=CH
CH
H
H-C-H
H-C-H
H-C-H
H-C-H
H

КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Пособие для учащихся

Москва «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1975

Составитель П. Ф. Буцкус

Книга для чтения по органической химии. Посо-
К 53 бие для учащихся. М., «Просвещение», 1975.

271 с. с ил.; 6 л. ил.

На обороте тит. л. сост.: П. Ф. Буцкус.

Книга состоит из статей, тематика которых охватывает все основное содержание курса органической химии и различные его аспекты. Наряду со статьями теоретическими есть и статьи прикладного характера. Большая часть книги посвящается современным проблемам органической химии: строению веществ, пространственному расположению атомов в молекулах и др.

К $\frac{60601-341}{103(03)-75}$ 182—75 **547**

Н. Д. Зелинский **ОВЛАДЕВАЙТЕ ЗНАНИЯМИ**

ОБРАЩЕНИЕ К МОЛОДЕЖИ

Молодой человек моей Родины!

Ты родился, вырос и живешь в счастливое время — время великих дерзаний и свершений... Ты живешь в свободном мире, и перед тобой широко раскинулись светлые дороги твоей большой судьбы.

Но большое время налагает и большую ответственность. Будь же достоин своего великого времени!

Я прошел длинный жизненный путь. Оглядываясь назад, я с внутренним удовлетворением могу отметить, что жизнь моя прожита не бесполезно. В ней было то главное, что придает человеческой жизни смысл и содержание: я жил, трудился и творил для Родины, для моего народа. И хоть небольшой, но есть и мой вклад в ту неоценимую сокровищницу материальных ценностей и знаний, которой владеет народ и которую он передает будущим поколениям.

В течение долгих десятилетий напряженного изучения законов природы, десятилетий упорного труда, из книг, из встреч и бесед с другими людьми я по крупице скопил свой жизненный опыт.

И сейчас мне хочется передать тебе — человеку, которому принадлежит будущее, — основное, что, мне кажется, определяет победы в жизни, в науке.

Я знаю, что никакие советы не могут заменить личного опыта, но, может быть, они помогут тебе с меньшей затратой сил добиться успеха, предостерегут от неправильных поступков, от ошибок.

Первое — это настойчиво овладевай всей широтой имеющихся в распоряжении человечества знаний.

В нашей стране наука и техника развиваются стремительно, как никогда раньше в истории человечества. Каждый день увеличивает наше могущество над природой, с каждым днем все новые и новые стихии становятся покорными слугами человека. Уп-

равлять этими силами, быть полноценными членами грядущего коммунистического общества смогут только широко образованные люди.

Не замыкайся в узких рамках одной выбранной специальности. Врачу и агроному сегодняшнего дня зачастую не только полезно, но и необходимо, наряду с глубоким знанием своей специальности, иметь минимум знаний и по электротехнике, и по астрономии. Математику и физику очень может помочь в работе знание ботаники и геологических наук. Я уже не говорю о знании общественных наук, которое необходимо для всех без исключения, без которого нельзя представить себе человека нашего времени.

В годы моей юности единственной машиной, с которой имели дело широкие массы людей, были часы. Даже труд на заводе был в основном ручным. А сегодня в твой повседневный быт вошли тысячи машин — трамваи, автомобили, электричество, газ, телефон, радио, телевидение. Число машин, с которыми приходится иметь дело каждому человеку, все растет, а сами машины все усложняются. Скоро в обиход властно войдет атомная энергия. Бесчисленная армия машин — верных слуг — будет подчиняться только людям широко образованным, много знающим. Тем более много надо знать, чтобы творить новые машины, открывать новое в науке. А это новое очень часто открывается сейчас на стыке, казалось бы, далеких друг от друга наук.

Овладевай всей широтой человеческих знаний, не замыкаясь в одной узкой специальности, — вот первое, что хочу я тебе посоветовать.

Никогда не считай, что ты знаешь все, что тебе уже больше нечему учиться. Я учился всю жизнь, продолжаю учиться сейчас, буду учиться, пока будет хватать на это моих сил.

Учиться упорно, учиться всегда — вот второе, что я хочу тебе посоветовать.

Умей работать в коллективе. В сегодняшней науке только коллектив может работать по-настоящему плодотворно. Какими бы исключительными способностями ты ни обладал, в одиночку ты не сделаешь в науке больших открытий. Наоборот, коллектив будет всегда как бы резонатором, усилителем твоих идей, так же как и ты — часть этого коллектива — будешь усилителем, резонатором идей, высказанных другими.

Уметь работать в коллективе — это в первую очередь уметь правильно воспринимать критику и не стесняться критиковать ошибки другого, какое бы высокое положение в науке ни занимал критикуемый тобой человек. Недостатки всегда виднее со стороны. Критика предохранит от самоуспокоения, от самонадеянности, от нескромности, она поможет избежать ошибок.

Уметь работать в коллективе — значит быть принципиальным, уметь всегда предпочесть большие интересы коллектива своим личным, какими бы важными ни казались для тебя эти личные

интересы. Без умения работать в большом коллективе не может быть ученого.

Общественный строй нашей жизни открывает широчайшие возможности для развития всех твоих способностей. Используй эти возможности. В учебе, в труде, в науке, в беззаветном служении народу ты найдешь свое счастье.

Г. В. Быков

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ КАК НАУКИ

Александр Михайлович Бутлеров — человек, которому органическая химия обязана созданием классической теории химического строения. Он говорил, что факты без теории — не наука. В другой раз он как бы пояснил этот афоризм: только при посредстве теории знание, слагаясь в связное целое, становится научным знанием; стройное соединение фактического знания с теориями составляет науку.

Органическая химия, прежде чем стать наукой, в том смысле, как об этом говорит А. М. Бутлеров, прошла несколько стадий в своем развитии: первая, когда об органических веществах накапливались лишь эмпирические сведения; вторая, когда были сделаны первые попытки обобщения этих сведений, проявившиеся в том, что органические вещества (пусть еще так не называвшиеся) стали отличать от минеральных; третья, когда химики пришли к правильному выводу об особенностях в составе органических соединений и органическая химия получила свое современное наименование; четвертая — создание первых еще не совершенных теорий, пытавшихся связать состав органических соединений со свойствами и даже составить представление о тех «блоках», из которых состоят органические соединения. И лишь затем, после создания теории химического строения, наступило «стройное соединение» фактического и теоретического знания, о котором говорит А. М. Бутлеров.

НАКОПЛЕНИЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ СВЕДЕНИЙ ОБ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Раньше всего человек познакомился с теми органическими веществами, которые встречаются в природе и служат ему в повседневной жизни. Уже на ранней стадии развития человечества люди использовали для своих нужд такие отнюдь не простые с химической точки зрения процессы переработки органических веществ, как сжигание дерева для обогревания и освещения или варка пищи. Земледелие и скотоводство давали не только продукты питания, но и материал для выделки различных предметов обихода, в том числе одежды и обуви. Многовековые навыки позволили людям применять при этом довольно сложную техно-

логию переработки органических веществ, не имея представления об их природе. Таково, например, приготовление напитков сбраживанием виноградного сока; получение уксуса при окислении вина, что привело человека к знакомству с уксусной кислотой — единственной органической кислотой, которая была известна в древности; изготовление мыла обработкой жиров известью или щелочами природного происхождения.

Широкое применение получили различные смолы, как выделяемые из растений, так и ископаемые. Они применялись как различные «бальзамы», лаки, а из смолы хвойных деревьев получали скипидар и канифоль.

Очевидно, что ко времени возникновения алхимии практики — ремесленники и фармацевты — владели уже многими методами переработки органических веществ. Почти двенадцативековой алхимический период (IV—XVI вв.) еще в большей степени способствовал накоплению и совершенствованию приемов работы с органическими веществами, хотя по направленности занятий алхимиков они ими интересовались в значительно меньшей степени, чем металлами. Алхимики усовершенствовали различные методы перегонки, причем их излюбленным средством была сухая перегонка. Так, перегонкой вина был получен в относительно чистом виде, примерно 90-процентный, винный спирт, при перегонке свинцового сахара — ацетон. В XVI и XVII вв., во время расцвета медицинской химии, ее последователи — иатрохимики интересовались лекарствами в основном минерального происхождения и поэтому относительно мало сделали открытий органических веществ; однако и в то время перегонкой смол были выделены бензойная и янтарная кислоты. Р. Бойль при перегонке дерева получил древесный спирт. Он впервые также указал на то, что продукты перегонок в присутствии и отсутствии воздуха различны. В 1732 г. Г. Бургаве дал систематическое описание методов, применяемых для выделения веществ из тел растений и животных. К. Шееле, применяя все имевшиеся в его распоряжении методы, выделил винную, сахарную, лимонную, яблочную, слизевую, молочную и мочевую кислоты. Открытие А. Маргграфом в 1747 г. сахара в кормовой свекле имело огромное техническое и экономическое значение, так как позволило создать производство сахара в Европе на основе собственного сырья.

«РАСТИТЕЛЬНАЯ И ЖИВОТНАЯ ХИМИЯ» — ПРЕДШЕСТВЕННИЦА ОРГАНИЧЕСКОЙ

В арабской натурфилософии существовало разделение природы на три царства: животное, растительное и минеральное. В соответствии с этим учеными были впервые разделены все природные вещества на три класса.

В XVII в. такое разделение встречается уже в нескольких учебниках химии. Наиболее последовательно его провел фран-

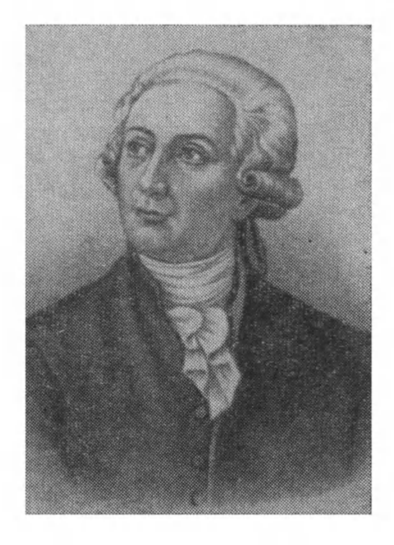
цузский ученый Н. Лемери в своем «Курсе химии» (1675). Он был противником алхимии, которую считал «искусством без умения», и химию определял как «искусство разделять различные вещества, которые находятся в смешанных телах», под чем подразумевались минералы, растения и животные. Таким образом, разделение химических веществ на три класса было основано на их происхождении, однако оставался нерешенным вопрос, чем же они отличаются по существу.

Основываясь на результатах, получаемых при сухой перегонке растительных и животных веществ, сам Н. Лемери и некоторые его современники полагали, что эти вещества состоят из водной, спиртовой, масляной, соляной и землистой частей.

Одним из современников Лемери был И. Бехер, который полагал, что в состав всех природных тел входят «ртутная», «стеклующаяся» и «горючая земли» и что отличие минеральных веществ от растительных и животных состоит в том, что в первых «земли» соединены между собой весьма просто, а во вторых образуют сложные «ближайшие составные части», или, как мы сказали бы теперь, блоки. У последователей Бехера горючая земля трансформировалась во флогистон, и основатель этой теории Г. Шталь утверждал, что растительные и животные вещества отличаются от минеральных большим содержанием флогистона, так как при их неполном сгорании образуется уголь, который считался носителем флогистона.

В середине XVIII в. искусственным путем были получены только неорганические соединения, и тогда стали утверждать, что для образования растительных и животных веществ необходима «жизненность». Ю. Валлериус в 1753 г. писал, что «ни животные, ни растительные тела, ни их части не могут быть воспроизведены поэтому химическим искусством». Это представление имеет глубокие корни, потому что еще Ф. Парацельс полагал, что жизнью животных и растений управляет некое нематериальное начало. Вера в «жизненную силу», или витализм, удерживалась в химии еще в XIX в. и была поколеблена после того, как было доказано, что органические соединения можно получить из неорганических искусственно в лабораторных условиях.

И уже к началу XIX в. наметилось разделение всех веществ только на две группы: минеральные вещества и «организованные», или «органические». Термин «органическая химия», по-видимому, появился в химической литературе впервые в «Учебнике химии» И. Берцелиуса (1808), который разделил химию на шесть частей: философская, или теоретическая, химия, метеорологическая, минералогическая, металлургическая, органическая и техническая. Задачу органической химии он видел «в описании внутренней структуры растений и животных и химических процессов, из которых состоит их жизнь». Таким образом, И. Берцелиус определил органическую химию так, как впоследствии стали определять задачу биохимии. И лишь в конце 50-х годов XIX в. в



Антуан Лоран Лавуазье
(1743—1794)

Иёнс Якоб Берцелиус
(1779—1848)

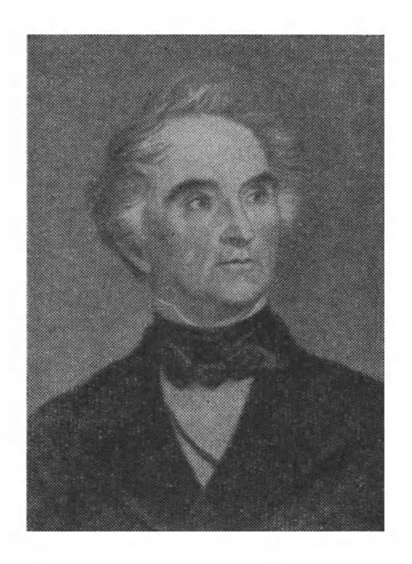
учебнике органической химии А. Кекуле впервые появилось определение ее как химии углеводородов и их производных, но для этого органическая химия должна была пройти большой путь в своем развитии.

АНАЛИЗ

А. Лавуазье заложил основы количественного анализа не только в неорганической, но и в органической химии. В результате своих экспериментов он пришел к выводу, что вещества растительного происхождения содержат в своем составе углерод, водород и кислород, а в состав веществ животного происхождения входит еще азот, а в некоторых случаях и фосфор. А. Лавуазье рассматривал все химические соединения как окислы, как вещества, состоящие из кислорода и соединенного с ним радикала. Органические соединения, по его мнению, отличаются друг от друга числом элементов, составляющих радикал, и количественными отношениями этих элементов. Хотя эта классификация и не выдержала испытания временем, однако она оказала большое влияние на последующее развитие органической химии главным образом потому, что все усилия химиков были направлены на выяснение состава органических веществ.

Внимание к количественному анализу повело за собой введение многочисленных технических усовершенствований в методы исследования химических веществ. Еще А. Лавуазье определял количество содержащегося в веществе углерода по количеству

образующегося углекислого газа. Прямое определение кислорода оказалось настолько трудной задачей для органического анализа, что ее удалось решить удовлетворительным способом только в 1939 г. Весовой метод определения водорода по количеству воды, образующейся при сгорании органических веществ, разработал И. Берцелиус (1811 г. и след.), объемный метод определения азота предложил в 1830 г. Ж. Дюма. Крупнейшее влияние на развитие органического анализа имело изобретение Ю. Либихом в 1831 г. калиаппарата для поглощения углекислого газа. Если до этого на анализ 14 растительных кислот и других веществ, содержащих только углерод, кислород, водород, требовался год, то после изобретения калиаппарата достаточно было затратить на это месяц. Значение метода Ю. Либиха для развития органической химии современники сравнивали с заменой караванного пути железнодорожным транспортом. Калиаппарат стал настолько популярен, что его изображение носили на значках, брошках и пуговицах.



Юстус Либих
(1803—1873)

Анализу органических соединений предшествует выделение их в виде индивидуальных веществ из смесей или очистка их от примесей.

Многие технические приемы разделения и выделения веществ, которые применяли химики-органики XIX в., были известны еще в алхимический период и даже ранее. К таким приемам относится перегонка при атмосферном давлении на прямом огне, на водяной и песчаных банях, выпаривание, фильтрование, кристаллизация, возгонка, экстракция («настаивание»).

В 1785 г. петербургский академик Т. Ловиц открыл способ очистки органических веществ при помощи угля. В XIX в. главным образом шло усовершенствование уже известных методов. Так, в начале века стала применяться, сначала в сахарном производстве, перегонка под пониженным давлением.

К началу XIX в. относится также введение многих способов, позволяющих удостовериться в чистоте и индивидуальности полученных соединений. Пожалуй, одним из наиболее старых способов для суждения об этом служила форма кристаллов веществ, которые можно было получить в твердом состоянии. На значение точек кипения и точек плавления для этой цели указал И. Бер-

Рис. 1. Вид здания Петербургской академии наук на рубеже XVIII и XIX вв.

целиус в первом издании своего учебника химии. Определением плотности и показателей преломления органических веществ занимался еще Ньютон. Однако только в первой половине XIX в. эти два свойства стали применяться для суждения о чистоте и природе вещества. В начале XIX в. введено было в практику и определение вращения плоскости поляризации. Все эти способы пришли на смену распознаванию химических соединений по их «органолептическим» свойствам — запаху и вкусу.

В учебнике органической химии Ю. Либиха такое хорошо изученное соединение, как диэтиловый эфир, описывается, например, как сходная с водой по внешнему виду легкоподвижная жидкость; приводятся данные о растворимости ее в воде и воды в ней, о смешиваемости с этиловым спиртом и эфирными маслами; описываются ее вкус и запах, отмечается ее сильная светопреломляемость и неспособность проводить электрический ток. Это, конечно, качественное описание. Из упомянутых способов суждения о чистоте вещества по количественным характеристикам для диэтилового эфира Либих приводит удельный вес (при трех температурах и для двух шкал — Цельсия и Реомюра), температуру кипения и температуру застывания. Однако насколько были еще неточны эти данные! Плотность диэтилового эфира, приводимая Ю. Либихом для 20° С, в действительности отвечает температуре в 22° С, температура кипения отличается на 1 град. от принимаемой ныне, температура застывания вообще дана в пределах от —31 до —44° С. Отсюда видно, насколько были еще несовершенны методы очистки органических веществ еще в конце первой половины XIX в. А ведь диэтиловый эфир, наряду с этило-

вым спиртом и уксусной кислотой, был наиболее хорошо изученным органическим соединением. Что же говорить об остальных веществах! И тем не менее химики-органики первой половины XIX в. сделали много замечательных открытий.

ВЫДЕЛЕНИЕ И СИНТЕЗ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Качественное различие между «болотным газом» (метаном) и «маслородным газом» (этиленом) было известно еще в конце XVIII в., но состав их установил Д. Дальтон. Им было показано, что оба газа выделяются при сухой перегонке дерева, масел, каменного угля. В отстое светильного газа М. Фарадей обнаружил бутилен и бензол (1825). При сухой перегонке каучука был получен углеводород, названный затем изопреном. Однако, как было показано позднее, химики даже в 50-годах XIX в. работали фактически со смесью, содержание в которой изопрена было около 50%. Из эфирных масел были выделены многочисленные углеводороды — «теребены», по терминологии того времени, которые также представляли собой смеси, а не индивидуальные вещества. Тем не менее по отношению в них содержания углерода и водорода была установлена связь между ними и изопреном, а следовательно, между каучуком и эфирными маслами.

Источником многочисленных органических соединений стала с середины 30-х годов XIX в. каменноугольная смола. Из нее были выделены бензол, толуол, кумол, ксилол, цимол, нафталин (еще в 1819 г.), антрацен. Толуол был получен также из толуанского бальзама, ксилол — при сухой перегонке дерева. В 1840 г. из растительной смолы стиракса был выделен стирол, а спустя пять лет была обнаружена его способность к полимеризации. Были установлены родственные отношения этих углеводородов к бензолу, а следовательно, и между собой, хотя никакого представления о природе (строении) этих соединений не было.

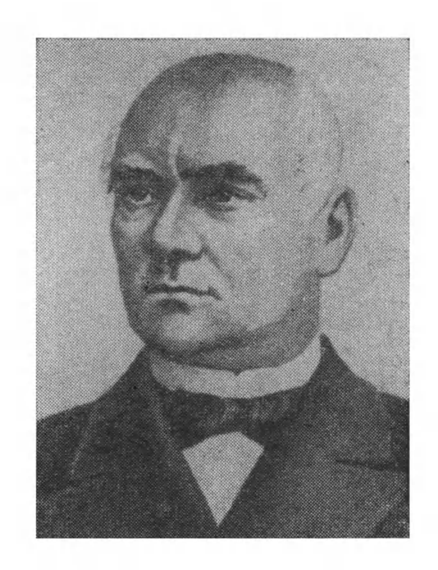
Первым галогенопроизводным, который имели в своих руках химики, был хлористый этилен, полученный в конце XVIII в. действием хлора на этилен. Это вещество долгое время называлось по своим внешним качествам и потому, что оно было получено в Голландии, «маслом голландских химиков», а сам этилен, дающий это масло, — «маслородным», или «олефиновым, газом» — название, из которого произошел термин «олефины». К концу первой половины XIX в. химики уже умели получать хлорпроизводные различными способами: хлорированием на свету, действием пятихлористого фосфора, реакциями обмена. После открытия в 1813 г. иода и в 1826 г. брома были тотчас же получены и первые производные этих галогенов. Как и в неорганической химии, фтористые соединения химики синтезировали задолго до выделения самого фтора. В 1835 г. было получено первое органическое производное фтора — фтористый метил.

Конечно, лучше всего изученными органическими соединениями были кислородсодержащие, первые представители которых были выделены еще в XVIII в. и ранее. Однако состав таких хорошо известных соединений, как этиловый спирт и этиловый эфир, был надежно установлен только в начале XIX в. Метиловый спирт был изучен в 30-х годах, тогда же были получены его многие производные: диметиловый эфир и другие. Ж. Дюма, которому принадлежит основная заслуга в изучении метилового спирта, писал, что открытие одного спирта обогащает органическую химию целым рядом соединений, подобно тому как это имеет место в минеральной химии при открытии нового элемента. В конце 50-х годов был получен этиленгликоль, а из него — окись этилена, но еще К. Шееле имел в своих руках глицерин. Были изучены реакции образования простых и сложных эфиров, в частности каталитическая роль серной кислоты при образовании простых эфиров. Из сложных эфиров наиболее важное техническое применение получил открытый в 1846 г. итальянским химиком А. Собреро азотнокислый эфир глицерина — нитроглицерин. Фенол («карболовая кислота») был обнаружен в каменноугольной смоле вместе с ароматическими углеводородами в 1834 г., состав его был установлен через шесть лет, и тогда же были получены его различные производные, в том числе пикриновая кислота (в 1849 г. была сделана попытка ввести ее в промышленность как краситель).

Из представителей альдегидов и кетонов до начала XIX в. был известен только ацетон. В 30-х годах XIX в. при окислении спирта получены были ацетальдегид, а затем альдегиды, отвечающие высшим спиртам, а также открыта их способность давать «полимеризаты». Именно в виде такого полимеризата, а не в виде мономера химики смогли выделить формальдегид. Сухая перегонка солей монокарбоновых кислот была применена как общая реакция получения кетонов и альдегидов. Бензальдегид, составляющий главную часть горькоминдального масла, был обстоятельно исследован различными химиками. Эти исследования послужили основой для важных теоретических выводов.

В 1826 г. из корней марены было выделено ее красящее начало — ализарин, а в 1836 г. при окислении хинной кислоты был получен впервые хинон. Последнее открытие было сделано русским химиком (будущим учителем Д. И. Менделеева) А. А. Воскресенским.

В начале века был установлен состав таких углеводов, как крахмал, сахар, камеди, целлюлоза и др. В 1811 г. в Петербурге К. Кирхгоф сделал важнейшее в прикладном отношении открытие — он обнаружил, что крахмал под действием кислоты превращается в сахар (глюкозу). С 40-х годов для исследования сахаров стало широко применяться изучение их оптической активности. В те же годы было сделано еще одно важное открытие — получен азотнокислый эфир целлюлозы — нитроцеллюлоза.



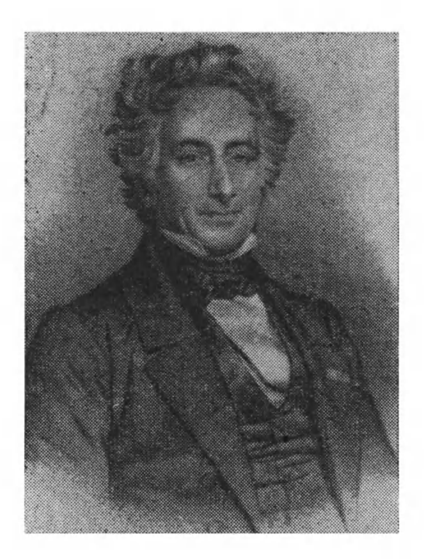
А. А. Воскресенский (1809—1880)

И к началу XIX в., и в первой его половине наиболее изученным классом органических соединений были кислоты. В первое десятилетие XIX в. было установлено, что муравьиная кислота — индивидуальное соединение, тогда как раньше ее считали загрязненной уксусной кислотой. Одним из важнейших первых примеров катализа в органической химии было получение в 1826 г. уксусной кислоты при пропускании этилового спирта над губчатой платиной. Была открыта виноградная кислота, и, когда И. Берцелиус показал ее тождественность по составу с винной, это открытие послужило одним из основных фактов для введения понятия изомерии. Были открыты общие способы получения карбоновых кислот, например из соответствующих им нитрилов.

Французский химик М. Шеврель в результате систематических исследований продуктов разложения жиров под влиянием щелочи, проведенных с 1813 по 1826 г., выделил большую группу кислот (стеариновая, олеиновая, масляная, капроновая и др.), а также показал, что во всех жирах как растительного, так и животного происхождения содержится глицерин. Им были усовершенствованы при этом исследовании многие способы выделения и анализа органических соединений, потому что большая часть времени у М. Шевреля уходила именно на аналитические процедуры. Однако вывод о том, что жиры представляют собой сложные эфиры алифатических жирных кислот и глицерина, был сделан не М. Шеврелем, а другими химиками на основании его же работ.

Были получены представители и других классов органических кислот: гликолевая, две молочные кислоты и другие оксикислоты; были получены двухосновные кислоты — гомологи щавелевой кислоты, из непредельных кислот — изомерные фумаровая и малеиновая и их гомологи. Л. Пастер (1850) расщепил виноградную кислоту на лево- и правовращающую. Последняя оказалась тождественной с уже известной винной кислотой. Кроме того, он получил также и мезовинную кислоту. Все эти факты послужили впоследствии основой для создания стереохимии.

Класс ангидридов кислот был предсказан теоретически Ш. Жераром в 1852 г., и им же получен ангидрид уксусной кисло-



Мишель Эжен Шеврель (1786—1889)

ты — первый представитель этого класса.

Из ароматических кислот была, как упоминалось, известна до начала XIX в. бензойная кислота. Она была получена теперь уже окислением бензальдегида, кроме того, различными другими путями, чаще всего также окислением, были получены фталевая (называвшаяся вначале нафталиновой кислотой), терефталевая, салициловая кислота и др.

До середины XIX в. наилучше изученными азотсодержащими соединениями были производные циана. В учебнике А. Кекуле, начавшем выходить в 1859 г. и во многих отношениях передовом для своего времени, описание этих соединений даже предшествует описанию соединений всех других классов. Хотя синильная кислота была получена еще К. Шееле, ее состав, в первую очередь отсутствие в ней кислорода, был установлен только в 1815 г. Ж. Гей-Люссаком.

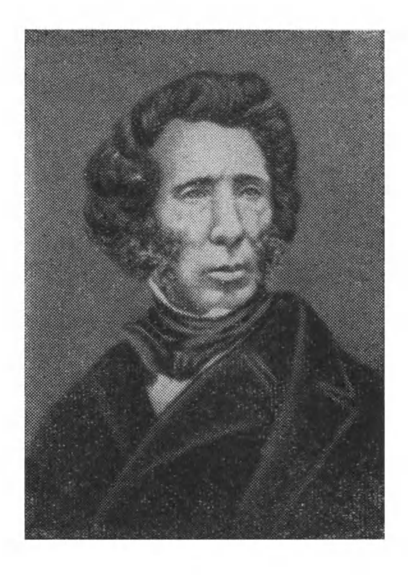
В 40-х годах разработан общий способ получения нитрилов кислот при действии безводной фосфорной кислоты на амиды кислот.

Вторым классом органических соединений, содержащих азот, с которыми химики познакомились раньше всего, были алкалоиды — физиологически активные вещества, содержащиеся в различных растениях. В самом начале XIX в. были выделены алкалоиды опия, причем первым из них был морфин, за ним последовали стрихнин, хинин, кофеин, никотин и другие. Химики предполагали сначала, что в алкалоиды входит аммиак в виде соединения с органическим веществом. Что алкалоиды принадлежат к гетероциклам, было, конечно, установлено после создания теории химического строения.

Следующим открытым химиками классом азотсодержащих органических соединений были амины. Первым амином был анилин, выделенный из масла оленьего рога, затем из продуктов разложения индиго, а также из каменноугольной смолы. Прошло около 20 лет, прежде чем было установлено, что анилин различного происхождения и получавший поэтому различные названия — одно и то же вещество. В 1834 г. немецкий химик Э. Митчерлих открыл реакцию нитрования ароматических соединений, а Н. Н. Зинин в 1841 г. — реакцию восстановления нитропроизводных в амины — «реакцию необычайной важности», как назвал

ее А. Гофман. Амины алифатического ряда были получены позднее — только в 40-х годах. В 1850 г. А. Гофман открывает аммонийные основания, замечая по поводу тетраэтиламмония $N(C_2H_5)_4$, что это «во всех отношениях органический металл».

При разложении белков еще в начале XIX в. были выделены некоторые аминокислоты, представляющие огромный интерес в наши дни, и к середине прошлого века уже было известно несколько способов их получения. Расщепление белка под влиянием пепсина наблюдали еще в середине 30-х годов XIX в. Химикам первой половины XIX в. было известно несколько ферментов, и они применяли их в своих работах.



Фридрих Вёлер (1800—1882)

К 1849 г. относится важнейшее событие в истории элементоорганических соединений, когда Э. Франкланд при действии цинка на иодистый этил неожиданно для себя получил цинкорганическое соединение. Эта реакция не только послужила образцом для получения органических соединений других металлов и неметаллов, но цинкорганические соединения стали важным реактивом в синтетической химии, в том числе и при получении в результате реакции обмена других элементоорганических соединений.

Таким образом, до середины XIX в. химики занимались главным образом изучением веществ природного происхождения — их выделением из растительных и животных веществ, каменноугольной смолы и т. д., изучением их состава, продуктов превращения, в первую очередь разложения под влиянием повышенной температуры и проведением реакций с различными имеющимися под рукой неорганическими реагентами: азотной и серной кислотами, галогенами, галогеноводородными кислотами, щелочами и т. д. При таком интересе к природным соединениям синтез новых веществ, не встречающихся в природе, считался некоторыми видными химиками бесполезным или даже ложным. Объясняется это в немалой степени тем, что красильное дело, производства, связанные с переработкой сельскохозяйственных товаров, фармация имели до сих пор дело только с природными продуктами или продуктами их превращения. Давала себя знать также вера в «жизненную силу». Последняя, однако, была поколеблена теми относительно немногими синтезами, которые были осуществлены

в первой половине XIX в. В 1828 г. Ф. Вёлер при нагревании цианата аммония получил мочевину, т. е. осуществил переход от соединения, которое можно было синтезировать в лаборатории из неорганических материалов, к продукту жизнедеятельности. Перед этим Ф. Вёлер получил цианат калия окислением цианистого калия, в свою очередь приготовленного К. Шееле прокаливанием хлорида аммония, карбоната калия и угля. Кроме получения мочевины по Ф. Вёлеру, назовем еще синтез метана исходя из сероуглерода — типично неорганического соединения (1845), уксусной кислоты также в конечном счете из неорганических продуктов (1845), щавелевой кислоты омылением дициана, что было осуществлено Ф. Вёлером еще в 1824 г., но прошло, как и много других синтезов, незамеченным. К таким синтезам принадлежит и получение самого дициана (1815) нагреванием цианида ртути — также типично неорганического соединения.

Синтетическое направление стало расцветать в химии с начала 50-х годов, когда М. Бертло, начав с получения тристеарина, осуществил ряд синтезов органических соединений, а затем после создания теории химического строения, позволившей, в отличие от методов М. Бертло, осуществлять синтезы новых соединений как бы по определенному плану, в качестве которого служила их структурная формула.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Для объяснения накапливавшихся химиками фактов выдвигались различные предположения. Так, факты изомерии натолкнули химиков на мысль, что молекулы изомеров отличаются пространственным расположением атомов, причем это расположение мыслилось либо по аналогии с планетарной системой, либо по аналогии с формой кристаллов. Однако никакого правдоподобного представления о пространственном строении молекул в те времена создать было невозможно, и такие гипотезы к середине 50-х годов были оставлены. В химии первой половины XIX в. удержались другие теоретические системы. Одни из них берут начало еще от представления о «ближайших составных частях», которые после А. Лавуазье стали часто именоваться радикалами, и поэтому первые теории органической химии известны как теории радикалов. Важнейшее экспериментальное открытие, способствовавшее развитию теории радикалов, было сделано в 1832 г. Ю. Либихом и Ф. Вёлером, обнаружившими, что бензоильная группа C_7H_5O сохраняется при взаимных переходах в бензальдегиде, бензойной кислоте, бензоилхлориде, бензоилсульфиде и т. д. После этого химики стали искать в различных соединениях радикалы, из которых они состоят. Однако еще раньше, в 1828 г., французскими химиками была предложена «теория этерина», согласно которой этилен (этерин, по терминологии того времени) входит в состав спирта, простых эфиров, сложных эфиров, т. е. в

качестве «ближайших составных частей» принимались, как это делалось еще в XVIII в., вещества, реально существующие в отдельном состоянии (этерин, вода, кислота и т. п.).

Основным утверждением сторонников теории радикалов, и в первую очередь И. Берцелиуса, было то, что радикалы сохраняются неизменными во время химических реакций. Однако в 30-х годах было показано, что при хлорировании на свету хлор способен замещать водород в углеводородном радикале. Ж. Дюма, открывший этот факт, стал сравнивать органическую молекулу с кирпичным зданием, в котором можно заменять «кирпичи» водорода «кирпичами» хлора и других элементов, без того чтобы «тип» здания изменился. «Но надо, когда удаляют кирпичи водорода, что-нибудь класть на их место, иначе здание обрушится или перестроится», — писал Ж. Дюма. Было предложено несколько теорий, основанных на сохранении «типа» органических молекул. Наиболее популярной уже в 50-х годах была теория типов Ш. Жерара, который в качестве типов органических соединений принял простые неорганические соединения: H_2, HCl, H_2O и NH_3. Заменяя в них водород на углеводородные и другие радикалы, можно вывести формулы углеводородов (из типа водорода), хлористые соединения (из типа HCl), спирты, эфиры, кислоты, сложные эфиры и т. д. (из типа воды), амины, амиды и т. д. (из типа аммиака). Отнести какое-либо соединение к определенному типу означает, по Ш. Жерару, указать, что оно способно к таким же реакциям, как и простое неорганическое соединение, избранное в качестве типа. Таким образом, теория типов Ш. Жерара, как подчеркивал и он сам, стремилась выразить реакционную способность органических соединений, не касаясь вопроса об их внутреннем строении. Теория типов Ш. Жерара имела много недостатков: она выражала способность соединений к реакциям только одного, правда хорошо тогда изученного вида, а именно к реакциям двойного обмена, и ничем не могла помочь в объяснении реакций присоединения или отщепления; если соединение реагирует по двум направлениям, его надо было либо относить к двум типам, либо строить сложный тип, например состоящий из двух типов водорода. Однако введение такого рода типов приводило к произволу в выборе формул, что также было связано с произволом в выборе радикалов, которыми замещали (на бумаге) атомы водорода в типах. Если же к этому добавить разнобой в определении молекулярных масс органических соединений и в употреблении символов элементов, отвечающих не только их атомным массам, но и эквивалентам, то не удивительно, что в конце 50-х годов для одной уксусной кислоты в литературе можно было встретить такие столь различные формулы:

$$C_4H_3O_3,\ HO;\quad C_4H_3(H)O_4;\quad C_4H_4+O_4;\quad C_4H_3O_2,\quad HO_2;$$
$$(C_4H_3+O_3),\ HO;\quad (C_4H_3O_2+O),\ HO;\quad (C_2H_3+C_2O_3),\ HO;$$

$$[C_2(C_2H_3)O_2 + O],\ HO;\quad \left.\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\};\quad \left.\frac{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2\\ H\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}O_2\\ H\end{matrix}\right.\\ H\ \ \vdots\end{matrix}}{H}\right\}O_2$$

Ни одна теория не могла удовлетворительным образом обобщить огромный фактический материал органической химии. Для этого они были слишком поверхностны, и им не удавалось удовлетворительным образом раскрыть связь между внутренней природой молекул и их свойствами, хотя эта связь и предчувствовалась многими химиками. Все это оказалось по плечу пришедшей им на смену теории химического строения. Однако предпосылки для ее возникновения были выработаны внутри предшествующих теорий. Одна из предпосылок — это установление правильного взгляда на способ определения молекулярных и атомных масс и отказ от системы эквивалентов, о чем мы уже говорили. Другая предпосылка — создание учения о валентности, которое непосредственно выросло из теории типов Ш. Жерара. А. Кекуле добавил к четырем «главным», жераровским, типам побочные: SH_2, PH_3 — и самое главное — тип метана CH_4, и при сопоставлении этих типов между собой бросилось в глаза, что атомы элементов обладают определенным числом «единиц сродства». Это число впоследствии стали называть валентностью элемента. Существование общей формулы углеводородов C_nH_{2n+2} можно было объяснить только так, что в них по одной единице сродства атомов углерода насыщают друг друга, в результате чего образуются углеродные цепи. Так возникло представление о химической связи, что послужило еще одной необходимой предпосылкой для возникновения теории химического строения. Пользуясь правильными атомными и молекулярными массами, а также значениями валентности элементов, можно было уже предлагать формулы, показывающие распределение связей в молекулах органических соединений, но эти формулы оставались произвольными, так как не были еще сформулированы условия, позволявшие из многих теоретически возможных с точки зрения теории валентности формул отобрать ту, которая отвечает именно данному веществу. Например, шотландский химик А. Купер, впервые введший в употребление в 1858 г. формулы, в которых связи между атомами изображались черточками, пишет целый ряд таких ничем, кроме соблюдения валентности элементов, не обоснованных и поэтому ошибочных формул, подобных формуле

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2\text{—}OH \\ | \\ CH{=}(OH)_2 \end{array}$$

для глицерина. Ключ к правильному написанию этой и тысяч других формул органических соединений опять-таки дала теория химического строения. Но для ее создания должна была появиться еще одна предпосылка — человек, который мог бы смело порвать с устаревшими взглядами и проложить новый путь в теоретической органической химии. Этим человеком был молодой профессор Казанского университета Александр Михайлович Бутлеров.

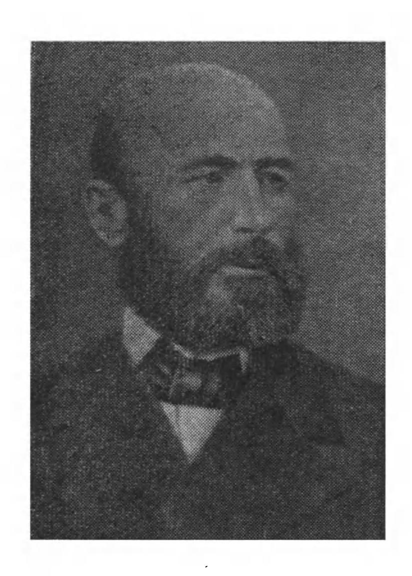
В. М. Потапов

А. М. БУТЛЕРОВ И ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Александр Михайлович Бутлеров родился 6 сентября 1828 г. в Чистополе Казанской губернии. Детство его протекало сначала в деревне Бутлеровке — имении отца, затем в Казани. Окончив в 1844 г. казанскую гимназию, А. М. Бутлеров поступил на естественное отделение физико-математического факультета Казанского университета. В составе естественного отделения находилась в то время и кафедра химии. Получая широкую подготовку в области естествознания, он в первые годы проявил большой интерес к ботанике и зоологии. В 1849 г. он пишет дипломную работу «Дневные бабочки волго-уральской фауны». Эта особенность полученного образования по-видимому была одной из причин того, что, уже став химиком с мировым именем, А. М. Бутлеров по-прежнему сохранял интерес к живой природе и, в частности, был одним из организаторов и постоянных сотрудников журнала «Пчеловодный листок».

По окончании университета А. М. Бутлеров продолжил свою учебу в роли «оставленного при университете для подготовки к профессорскому званию». В 1854 г. он сдал экзамен и защитил диссертацию на степень доктора химии. В последующие годы А. М. Бутлеров много размышляет над теоретической стороной химии и уже в 1858 г. во время первой поездки за границу высказывает на заседании Парижского химического общества свои теоретические взгляды, которые через три года, в 1861 г., в более развитом виде становятся предметом его известного доклада «О химическом строении веществ».

Шестидесятые годы — время напряженной работы А. М. Бутлерова над развитием теории химического строения и ее экспериментальным подтверждением. Для этого синтезируются предсказанные теорией вещества изобутан, гомологи третичного бутилового спирта. В 1864—1866 гг. выходит его учебник «Введение к полному изучению органической химии», в котором изложение курса органической химии впервые строилось на осно-



А. М. Бутлеров
(1828—1886)

ве теории химического строения. Бутлеровское «Введение» явилось прообразом всех учебников органической химии на последующее столетие.

В 1868 г. А. М. Бутлеров был избран профессором Петербургского университета. В своем представлении Д. И. Менделеев писал: «А. М. Бутлеров — один из замечательнейших русских ученых. Он русский и по ученому образованию, и по оригинальности трудов. Ученик знаменитого нашего академика Н. Н. Зинина, он сделался химиком не в чужих краях, а в Казани, где и продолжает развивать самостоятельную химическую школу. Направление научных трудов А. М. не составляет продолжения или развития идей его предшественников, но принадлежит ему самому. В химии существует бутлеровская школа, бутлеровское направление»[1].

В Петербурге А. М. Бутлеров развернул работы по непредельным соединениям, начатые еще в Казани, а также продолжил свои теоретические работы. В 1871 г. А. М. Бутлеров был избран академиком.

14 мая 1885 г., заканчивая свою последнюю лекцию, А. М. Бутлеров с гордостью говорил о росте русской химической науки и предсказывал ей блестящее будущее. 17 августа 1886 г. А. М. Бутлеров умер в деревне Бутлеровке Казанской губернии. Созданные при его участии крупнейшие русские химические школы — Казанская, Петербургская, Московская (обязанная своим расцветом В. В. Марковникову) — продолжили развитие органической химии, внося достойный вклад не только в отечественную, но и в мировую науку.

Чтобы понять, за что мы столь высоко чтим А. М. Бутлерова, надо не только внимательно разобраться в сущности созданной им теории химического строения, но и представить себе конкретную историческую обстановку, в которой протекала творческая деятельность нашего соотечественника. Поэтому, прежде чем приступить к рассказу о теории строения, бросим взгляд на положение органической химии в интересующий нас период.

---

[1] Цитируется по кн.: А. Е. Арбузов. Краткий очерк развития органической химии в России. М., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 71.

Рис. 2. Химическая лаборатория Казанского университета (середина XIX в.).

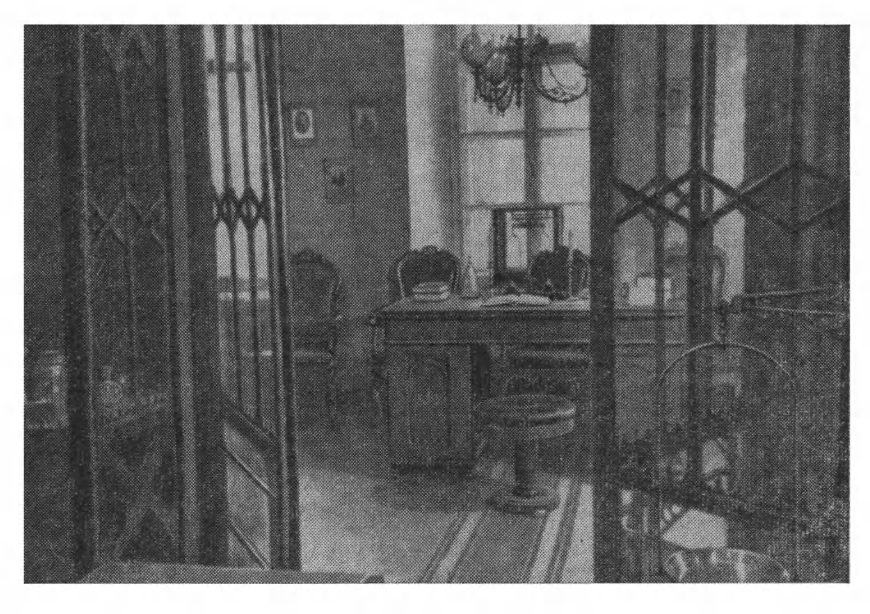


Рис. 3. Кабинет А. М. Бутлерова в химической лаборатории Казанского университета.

СОСТОЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ К КОНЦУ 50-х ГОДОВ XIX в.

В 40—50-х годах прошлого столетия в органической химии господствовала теория типов, связанная главным образом с именем Ш. Жерара. Формулы, употреблявшиеся в теории типов, должны были выражать не «внутреннее строение молекул», а лишь способы образования и реакции веществ. Ш. Жерар прямо говорил в связи с этим, что формула вещества — это только сокращенная запись его реакций. Поскольку одно и то же вещество может реагировать по-разному, теория типов допускала множественность «рациональных формул» для вещества, в зависимости от того, какие реакции хотят этими формулами выразить. «Внутреннее строение молекул» теория типов объявляла непознаваемым.

Вместе с тем с формальной точки зрения классификация органических соединений по теории типов, как и употреблявшиеся типические формулы, была близка к современной. Все органические соединения считали по этой теории производными простейших неорганических веществ — водорода, хлористого водорода воды, аммиака:

$\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ водород	$\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right.$ метан	$\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ этан	$\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right.$ уксусный альдегид	
$\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right.$ хлористый водород	$\left\{\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right.$ хлористый метил	$\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right.$ хлористый этил	$\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right.$ хлористый ацетил	
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ вода	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$ метиловый спирт	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ диэтиловый эфир	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ уксусная кислота	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ уксуснометиловый эфир
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ аммиак	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ метиламин	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$ диметиламин	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ анилин	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ ацетамид

В конце 50-х — начале 60-х годов прошлого столетия дальнейшее развитие теории типов оказалось связанным с именем А. Кекуле. А. Кекуле обратил внимание на четырехвалентность углерода, стал разбивать изображаемые в типических формулах остатки на еще более мелкие группировки, выводимые в конечном

счете из простейшего органического вещества — метана. Тем самым формулы еще более приблизились к современному виду. Например, уксусную кислоту изображали формулой:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \end{matrix}\right. \\ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \Big\} O$$

Однако по вопросу о значении формул Кекуле целиком остался на позициях теории типов. В его учебнике (1861) можно прочесть по этому поводу следующее: «В правильности допущения различных рациональных формул нельзя сомневаться. В то же время мы не должны забывать, что рациональные формулы являются не чем иным, как формулами, выражающими лишь некоторые отношения. Конституции тела они не представляют, являясь лишь выражением для метаморфоз тела и для сравнения различных тел... Рациональные формулы в условной записи выражают известное число реакций».

КЛАССИЧЕСКИЕ ТРУДЫ А. М. БУТЛЕРОВА

Первое публичное выступление А. М. Бутлерова по теоретическим вопросам органической химии относится к концу 50-х годов: это его доклад на заседании Парижского химического общества 17 февраля 1858 г. [1]. В нем говорится, что за радикалы следует считать не только органические группы, но и группировки типа OH, NH_2, т. е. характерные для различных классов органических веществ сочетания атомов, которые впоследствии получили название функциональных групп. В этом же докладе А. М. Бутлеров впервые употребил и сам термин «структура», относя к одному типу молекулярной структуры метан, хлористый метил, хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод, метиловый спирт.

В следующем, 1859 г., А. М. Бутлеров писал: «Экспериментальные исследования дадут нам основание для истинной химической теории, которая будет математической теорией молекулярной силы, называемой нами химическим сродством.— Поскольку, однако, сродство есть не только причина превращений, но и причина определенной группировки элементарных атомов в химически-сложной молекуле, то оно и должно изучаться не только во время производимого им движения молекул, но также и в состоянии равновесия материи» [2].

---

[1] А. М. Бутлеров. Соч., т. I. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 37.
[2] Там же.

Таким образом, уже в 1858 г. А. М. Бутлеров вышел за пределы представлений Ш. Жерара в весьма существенном пункте: он считал возможным говорить об определенной группировке атомов в сложных частицах, причем причину этой группировки видел в химическом сродстве. В этих словах содержалась по существу одна из основных идей теории химического строения.

В более развитой форме идея химического строения была изложена А. М. Бутлеровым три года спустя в докладе «О химическом строении веществ» [1], с которым он выступил на съезде естествоиспытателей в Шпейере. В этом докладе прежде всего говорилось, что теоретическая сторона химии не отвечает фактическому развитию, отмечалась, в частности, недостаточность теории типов. А. М. Бутлеров был при этом далек от огульного отрицания ее; он справедливо указывал на то, что теория типов имеет и важные заслуги: благодаря ей вошли в науку понятия об атоме, частице (молекуле), эквиваленте, эквивалентных и молекулярных весах; благодаря этой теории химики научились везде на первом месте ставить факты. Однако типические формулы указывали лишь направление возможных реакций замещения и разложения, но не могли выразить реакций присоединения (например, образование иодистого этила из этилена и иодистого водорода). Так как вещество обычно может разлагаться по нескольким направлениям, Ш. Жерар и его сторонники допускали возможность употребления нескольких рациональных формул для одного и того же вещества. А. М. Бутлеров полемизировал в докладе против утверждения Жерара, что «нельзя судить о положении атомов внутри частиц... судить о механическом строении тел». Критическое рассмотрение А. М. Бутлеров закончил словами: «Наступает время, когда теория Жерара должна будет уступить место понятию об атомности паев» (т. е. на нашем современном языке — о валентности атомов).

В этом докладе он дал и свое четкое определение химического строения: «Я называю химическим строением распределение действия этой силы (сродства), вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу». Говоря о химическом строении, А. М. Бутлеров считал необходимым четко разъяснить, что он имеет в виду «химическое взаимодействие атомов», оставляя пока открытым вопрос, прилегают ли друг к другу атомы, химически непосредственно действующие друг на друга. Последующее развитие науки показало, что соответствие между химическим строением и пространственным расположением существует, но во времена А. М. Бутлерова наука еще не давала материала для решения этого вопроса.

---

[1] А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 72.

Пользуясь понятием химического строения, А. М. Бутлеров дал в докладе известную классическую формулировку: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением». Далее в докладе говорится о путях, которые могут применяться для изучения химического строения. О последнем можно судить прежде всего на основании способов синтеза вещества, причем наиболее надежные заключения могут быть сделаны при изучении синтезов, «которые совершаются при температуре мало возвышенной, и вообще при условиях, где можно следить за ходом постепенного усложнения химической частицы». Реакции разложения — преимущественно тоже протекающие в мягких условиях — также дают возможность сделать заключения о химическом строении, т. е. полагать, что «остатки (радикалы) находились готовыми в разложившейся частице». Вместе с тем А. М. Бутлеров предвидел, что не все реакции пригодны для определения строения: существуют среди них и такие, при которых «изменяется химическая роль некоторых паев, а значит, и строение». В переводе на наш современный язык это реакции, сопровождающиеся изомеризацией скелета или переносом реакционного центра.

Построенная на базе химического строения рациональная формула, подчеркивал А. М. Бутлеров, будет однозначной: «Для каждого тела возможна будет, в этом смысле, лишь одна рациональная формула, и когда сделаются известными общие законы зависимости химических свойств тел от химического строения, то подобная формула будет выражением всех этих свойств. Типические формулы в их нынешнем значении должны бы тогда выйти из употребления... Дело в том, что эти формулы тесны для настоящего состояния науки!»

Развитые в докладе 1861 г. теоретические положения естественно вытекали из добытых к концу 50-х годов фактов и из прежних теорий. При этом А. М. Бутлеров, подчеркивая роль ряда ученых в разработке новых теоретических положений, в то же время ясно видел, что пошел дальше их. В отчете о поездке за границу летом 1861 г. он писал: «Все воззрения, встреченные мной в Западной Европе, представляли для меня мало нового. Откинув неуместную здесь ложную скромность, должен заметить, что эти воззрения и выводы в последние годы более или менее уже усвоились в казанской лаборатории, не рассчитывавшей на оригинальность; они сделались в ней ходячим достоянием и частью введены были в преподавание. Встретившись в них со старыми знакомыми, подчас несколько облаченными в новую форму, и притом с претензиями на новость и самостоятельность, я счел не лишним изложить печатно то, что, мне кажется, представляет свод идей, лежащих в основании общераспространенных теоретических взглядов» [1].

[1] А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 481.

Важным этапом в создании и развитии теории строения органических соединений явилось несколько работ, относящихся к 1863—1864 гг. и посвященных вопросу об изомерии органических соединений. В одной из них А. М. Бутлеров на конкретном примере спиртов предельного ряда показал, как можно вывести формулы изомеров, основываясь на представлениях о химическом строении. Так было предсказано, в частности, существование двух изомерных бутанов и трех изомерных пентанов, формулы которых А. М. Бутлеров изобразил так:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \qquad CH\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} & \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\right. \\ CH & \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right. & \end{matrix} \qquad C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

Позвольте, скажет в этот момент читатель, как же можно говорить о ведущей роли А. М. Бутлерова в создании теории строения, если из приведенного примера видно, что в середине 60-х годов он пользовался еще типическими формулами? Однако все дело в том, что понимал он эти формулы уже по-другому, в то время как иные химики, писавшие вполне «современные» формулы, вкладывали в них старое, «типическое» содержание. Об этом у нас еще будет речь впереди.

Большое значение для распространения и утверждения теории химического строения имели экспериментальные работы А. М. Бутлерова, поставленные им с целью проверки правильности предсказаний теории, и, в частности, его работы по получению изомерных спиртов и углеводородов. В 1864 г. он сообщил о синтезе третичного бутилового спирта, на основе теории строения разъяснил его природу, предсказал существование ряда неизвестных еще в то время спиртов. В следующем, 1865 г., А. М. Бутлеров синтезировал три высших гомолога третичного бутилового спирта, а в 1866—1867 гг. экспериментально подтвердил и выводы теории относительно изомерии углеводородов, синтезировав изобутан и изобутилен.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Чтобы нагляднее выявить методологическое содержание бутлеровской теории химического строения органических соединений, необходимо сначала кратко оценить с этой точки зрения предшествовавшие взгляды — теорию типов. С точки зрения философской теория типов содержала значительную долю агностицизма — сомнения в познавательных возможностях человеческого разума. Ш. Жерар неоднократно подчеркивал в своих работах, что рациональные формулы не могут выразить строение молеку-

лы, а выражают лишь аналогии и реакции; что дискуссии о форме существования атомов в молекуле беспредметны, так как исследование положения атомов недоступно эксперименту; что одному соединению могут быть приписаны различные рациональные формулы, — смотря по реакциям, которые хотят наглядно представить. К этому надо добавить, что в 40-х годах прошлого столетия, когда уже были очевидны успехи органического синтеза и ученые избавлялись от виталистических предрассудков, Ш. Жерар упорно отстаивал идеалистические взгляды виталистов. Оценивая место теории типов в истории развития органической химии, М. Н. Попов (ученик В. В. Марковникова), отмечая ряд положительных результатов в объяснении отдельных фактов, писал далее с излишней резкостью, что период господства теории типов являлся в истории химии реакционным периодом, так как он отрицал основную химическую проблему — возможность узнать «внутренний состав тел».

Уже в докладе 1858 г. А. М. Бутлеров решительно выступил против агностицизма Ш. Жерара, говоря о принципиальной познаваемости строения молекул. Мнению Ш. Жерара о допустимости различных рациональных формул для одного и того же вещества А. М. Бутлеров противопоставил ясное и четкое утверждение, что для каждого вещества возможна только одна рациональная формула. Вывод о единственности формулы являлся у А. М. Бутлерова естественным логическим следствием основного материалистического положения, что формула должна отражать химическое строение реально существующей молекулы.

Еще яснее виден материалистический подход А. М. Бутлерова к вопросам теории строения из его высказывания, относящегося к 1885 г.: «Установивши главное, будет не лишним посвятить теперь несколько слов второстепенному вопросу — о писании формул. Помня, что дело не в форме, а в сущности, в понятии, в идее, и принимая во внимание, что формулами, обозначающими изомерию, логически необходимо выражать настоящие частицы, т. е. некоторые химические отношения, в ней существующие, — не трудно прийти к убеждению, что всякий способ писания может быть хорош, лишь бы с удобством выражал эти отношения» [1].

Материю А. М. Бутлеров рассматривал в непрерывном движении, причем из его высказываний видно, что он не сводил движение только к механическому перемещению. А. М. Бутлеров писал: «Фактическая связь между химизмом, теплотой, светом и другими проявлениями деятельности материи — очевидна: что свет есть движение — это гипотеза, доросшая ныне почти до степени непреложной истины; что теплота — движение, сделалось более чем вероятным с тех пор, как возникла механическая теория тепла, и может быть не ошибется тот, кто назовет движением

---

[1] А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 455.

все явления химизма. Если наступит время, которое уяснит причинную связь между всеми видами этого движения, то явления химизма получат свою механическую теорию — теорию в полном смысле этого слова и, заняв свое место в науке как определенная часть стройного целого, теория эта, наравне с другими частями — теориями другого рода движений, подчинится математическому анализу». В другой работе — «Современное значение теории химического строения» — он прямо определяет химическое соединение как «определенную зависимость движения атомов составных частей» [1].

Характерным для А. М. Бутлерова являлось его отношение к теории: он решительно выступал как против попыток оторвать теорию от практики, против попыток навязывать природе созданные разумом законы, так и против поборников эмпиризма, отрицающих значение теорий. Еще в 1859 г. А. М. Бутлеров писал: «Цель научных исследований по мнению Купера — создание теории. На мой взгляд, создание теории представляет собой необходимый вывод из предшествующих исследований, а целью является скорее знание законов, по которым происходят химические превращения. Тем самым мы познаем и общие причины, обусловливающие эти законы — первоначальные свойства материи» [2]. Двумя годами позже, критикуя М. Бертло, А. М. Бутлеров называет его «поборником эмпиризма», «реакционером в науке», который «слишком долго увлекается своим отрицанием теорий. Не значит ли это добровольно отказываться от шага вперед?» Против поборников эмпиризма направлено и замечание А. М. Бутлерова в учебнике «Введение к полному изучению органической химии»: «Руководствуясь теориями неосторожно, можно попасть на ложный путь, но без них приходится ощупью отыскивать дорогу» [3]. А. М. Бутлеров считал, что всякая научная теория является лишь определенным исторически обусловленным этапом в познании объективной истины, в познании законов природы, что она — только часть абсолютной истины: «Тот, кто проникается напрасным убеждением в непогрешимости своей научной теории, возвращается в сущности от науки к слепому верованию, то есть к тому именно, против чего он думал бороться... Слепое верование в непогрешимость научных теорий ведет к ненаучному, ничем не оправдываемому скептицизму и зачастую мешает видеть новые реальные истины, лежащие вне излюбленных теорий» [4].

В духе этих высказываний подходил А. М. Бутлеров и к оценке своего собственного детища — теории химического строения

[1] А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 413.
[2] А. М. Бутлеров. Соч., т. I. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 37.
[3] А. М. Бутлеров. Соч., т. II. М., Изд-во АН СССР, 1953, ст. «Введение», § 49.
[4] А. М. Бутлеров. Основные понятия химии. Спб., 1886, стр. 50.

органических соединений: «Те заключения, к которым ведет принцип химического строения, оказываются в тысячах случаев согласными с фактами. Как во всякой теории, здесь есть, конечно, недостатки, несовершенства — встречаются факты, которые не отвечают строго понятию о химическом строении. Разумеется, следует желать в особенности размножения таких именно фактов: факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги для науки, от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем»[1]. И еще одно высказывание на ту же тему: «Само собой разумеется, что, когда мы будем знать ближе натуру химической энергии, самый род атомного движения — когда законы механики получат и здесь приложение, тогда учение о химическом строении падет, как падали прежние химические теории, но, подобно большинству этих теорий, оно падет не для того, чтобы исчезнуть, а для того, чтобы войти в измененном виде в круг новых и более широких воззрений»[2].

Было бы, однако, неправильно представлять А. М. Бутлерова как до конца последовательного материалиста и диалектика. Материализм А. М. Бутлерова, как и большинства естествоиспытателей того времени, был стихийным, а поэтому и не всегда последовательным.

Некоторая непоследовательность в философских вопросах практически не сказалась на основах созданной теории химического строения: здесь А. М. Бутлеров выступает как материалист, не сомневающийся в возможности познания природы, требующий от теории правильного отражения действительности; выступает как стихийный диалектик, понимающий неотделимость движения от материи и различающий различные формы этого движения.

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ В 60—70-х ГОДАХ ПРОШЛОГО СТОЛЕТИЯ

На протяжении предыдущего изложения не раз упоминалось имя А. Кекуле и отмечалась несправедливость попыток приписать ему целиком все заслуги в создании теории строения органических соединений. Не следует, однако, впадать в другую крайность и вообще отрицать наличие у А. Кекуле каких-либо научных заслуг. Такие заслуги у него были, и наиболее крупной из них, несомненно, является создание теории строения ароматических соединений — бензольная теория.

---

[1] См.: А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 425.
[2] Там же, стр. 432.

Общеизвестная формула бензола в виде правильного шестиугольника была выдвинута А. Кекуле в 1865 г. Много лет спустя, в 1890 г., на банкете в честь 25-летия бензольной теории, А. Кекуле рассказал о возникновении у него этой идеи: во время напряженных размышлений о природе ароматических соединений он задремал и увидел во сне множество углеродных цепей в виде причудливо извивающихся змей. Вдруг одна из змей схватила свой хвост зубами... Кекуле проснулся и создал циклическую формулу бензола...

Формула бензола, по А. Кекуле, объяснила непонятные до тех пор факты: наличие во всех ароматических соединениях некоего устойчивого ядра, отсутствие изомерии у монозамещенных бензолов и наличие трех изомеров у двузамещенных. Упорядочив и объяснив имевшийся фактический материал, эта теория послужила прочной основой для дальнейшего исследования ароматических соединений. Изучением веществ, которые к тому времени научились выделять в промышленных масштабах из каменноугольного дегтя, занялось большое число ученых, главным образом немецких химиков.

В России же Казанская школа химиков продолжала изучать главным образом соединения жирного ряда, широко пользуясь для их получения цинкорганическим синтезом. В ходе этих работ А. М. Бутлеров получил в середине 60-х годов серию третичных спиртов, реализовав тем самым предсказание теории строения.

Важным этапом в развитии теории строения явилась опубликованная в 1870 г. работа А. М. Бутлерова «О химическом строении непредельных углеводородов». В этой работе прежде всего отмечалось, что в области предельных соединений учение о химическом строении вполне установилось и теория находится здесь в полном согласии с фактами. В области же непредельных соединений в то время еще не было полной ясности и единства во взглядах. Рассмотрев различные выдвигавшиеся в то время объяснения химического строения непредельных углеводородов (свободные единицы сродства, двухвалентный углерод, двойная связь), А. М. Бутлеров на основании сопоставления теоретически возможного и фактически наблюдаемого числа изомеров непредельных соединений пришел к выводу, что наиболее отвечает фактам формула с двойной связью. В дальнейшем, на протяжении 70-х годов, внимание А. М. Бутлерова и сконцентрировалось на изучении непредельных соединений. Здесь были сделаны многие открытия, всю ценность которых химики смогли оценить лишь в наше время: гидратация олефинов с превращением, например, этилена в этиловый спирт; димеризация изобутилена, лежащая ныне в основе получения изооктана — ценного компонента моторного топлива, а также реакции полимеризации непредельных углеводородов.

Внимание А. М. Бутлерова в эти годы привлекали также тонкие проблемы взаимодействия атомов, химически непосред-

ственно не связанных. В докладе 17 апреля 1879 г. на заседании Русского физико-химического общества А. М. Бутлеров подробно разобрал, в частности, и вопрос о взаимном влиянии атомов. Отвергая обвинения противников теории строения, что якобы эта теория пренебрегает взаимным влиянием непосредственно не связанных атомов, А. М. Бутлеров говорил по этому поводу, что если с углеродом связаны два разных элемента, например хлор и водород, то «они здесь не зависят один от другого в той степени, как от углерода; между ними нет той зависимости, той связи, какая существует в частице соляной кислоты... Но следует ли из этого, что в соединении CH_2Cl_2 между водородами и хлором нет никакой зависимости? Я отвечаю на это решительным отрицанием»[1].

В качестве конкретного примера он приводит далее увеличение подвижности хлора при превращении группы CH_2 Cl в COCl и говорит по этому поводу: «Очевидно, что характер находящегося в частице хлора изменился под влиянием кислорода, хотя этот последний и не соединился с хлором непосредственно»[2].

Вопрос о взаимном влиянии непосредственно не связанных атомов явился основным теоретическим стержнем работ В. В. Марковникова.

СОВРЕМЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ БУТЛЕРОВСКОЙ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

С тех пор как А. М. Бутлеров создал теорию химического строения органических соединений, прошло больше столетия. За это время наука вообще и органическая химия в частности сделали колоссальные успехи. Естественно, встает вопрос: каково место бутлеровской теории в современной органической химии? Сохранила ли она свое значение или уже целиком принадлежит истории?

Ответ на этот вопрос затрудняется тем, что сам А. М. Бутлеров не сформулировал теорию химического строения пункт за пунктом: она рассеяна во многих публикациях, пронизывает все его научное творчество. О многих сторонах теории химического строения у нас уже была речь. Постараемся теперь в более краткой форме перечислить основные положения этой теории и оценить их с позиций сегодняшнего дня.

Атомы в органических соединениях связаны друг с другом в определенном порядке химическими силами. Это первое положение бутлеровской теории целиком сохранило свою силу и в наше время. При этом современная наука гораздо глубже проникла в природу химических сил и химической связи. Во време-

---

[1] А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 417—418.

[2] Там же, стр. 418.

на А. М. Бутлерова лишь в общих словах говорили о силах валентности и условно изображали черточкой химическую связь между атомами. В наше время выяснено, что силы валентности имеют электронную природу: черточка символизирует ковалентную связь, пару электронов. Применяя законы квантовой механики, можно математически описать химическую связь в полном соответствии с тем, что предвидел А. М. Бутлеров.

Строение можно изучать химическими методами — второе важнейшее бутлеровское положение — также не потеряло своего значения в наши дни. Изучение строения органических соединений — природных и синтетических — было и остается основной задачей органической химии. При этом, как и во времена А. М. Бутлерова, мы пользуемся методами химического анализа и синтеза. Однако наряду с ними в наше время широко применяются физические методы исследования строения — разные виды спектроскопии, ядерный магнитный резонанс, масс-спектрометрия, определение дипольных моментов, рентгенография, электронография. Значение этих методов ныне столь велико, что, дополняя бутлеровское положение, в наше время мы можем сказать: строение можно изучать химическими и физическими методами.

Обратим в связи с этим внимание на то, что А. М. Бутлеров всюду говорил о химическом строении. Мы же чаще всего опускаем прилагательное «химическое». В чем здесь дело? Только в привычке выражаться в наш быстротекущий век более коротко или в чем-то ином? Дело в том, что во времена А. М. Бутлерова химическими методами можно было определить порядок химической связи атомов в молекуле — химическое строение. В наше же время методы физики, и в первую очередь рентгенография, дают возможность определить реальное положение в пространстве каждого атома в молекуле, т. е. определить геометрическое, физическое строение молекулы. Это расположение хорошо согласуется с найденным чисто химическим путем. Поэтому мы и говорим чаще просто о строении, а не только о химическом строении.

Формулы должны выражать порядок химической связи атомов, требовал А. М. Бутлеров. Современная наука полностью принимает и это классическое положение. Однако если в те времена различали формально лишь три типа связи — простую, двойную, тройную, то теперь мы знаем о химических связях гораздо больше. Знаем не только их электронную природу, о чем уже была речь, но можем также характеризовать каждую конкретную связь ее физическими параметрами — длиной, валентным углом, энергией, полярностью, поляризуемостью. Эти параметры зависят прежде всего от природы участвующих в образовании связи атомов и от типа связи (простая, двойная, тройная). Нередко свойства связей меняются под влиянием соседних атомов, соседних связей. В этом проявляется взаимное

влияние атомов — понятие, введенное в науку А. М. Бутлеровым и В. В. Марковниковым, а ныне раскрытое в конкретных формах электронных эффектов (индукционного, мезомерного) и пространственных влияний.

Каждое вещество имеет одну определенную формулу строения, и это положение сохранило свою силу. Часто спрашивают, однако: как это согласуется с явлением таутомерии — способностью некоторых органических веществ существовать в виде находящихся в равновесии нескольких изомерных форм? Школьникам известен один такой пример — это моносахариды, способные существовать в альдегидной и циклической формах. Правила Бутлерова это никак не нарушает: в равновесии находятся два вещества, каждое из которых имеет свою определенную структурную формулу. Это изомеры, все своеобразие которых в том, что они в обычных условиях легко переходят друг в друга. В других условиях способность к установлению равновесия проявляют и другие вещества, которые мы обычно считаем изомерными. Это относится, например, к двум структурным изомерам — бромистому пропилу и бромистому изопропилу, если нагреть их до 200° С.

Формула должна отражать строение реально существующей молекулы, писал А. М. Бутлеров, и мы к нему полностью присоединяемся. Это положение глубоко материалистично, философски правильно. Однако всю сумму наших современных знаний об органическом веществе уже нельзя уложить в простейшую структурную формулу, изображающую молекулу как сочетание символов атомов и черточек связей. Поэтому нередко в современных формулах появляются всевозможные стрелки, пунктиры, знаки зарядов и другие символы. Тот, кто видит смысл теории строения лишь в ее внешнем выражении — структурных формулах, склонен ввиду этого прийти к убеждению, что теория строения — пройденный этап для современной органической химии. В действительности же А. М. Бутлеров никогда не связывал основные принципы теории со способами написания формул. Все современные «усовершенствования» в написании структурных формул направлены к одной цели — точнее изобразить строение органической молекулы. Все это улучшает соответствие между формулой и реальной молекулой, т. е. отвечает принципам теории строения, а не отменяет ее.

Основное, главное положение теории химического строения, четко сформулированное А. М. Бутлеровым, требует, с наших современных позиций, лишь небольшого дополнения, чтобы остаться вполне приемлемым для науки конца XX в.: физические и химические свойства органических соединений определяются составом их молекул, а также химическим, пространственным и электронным строением.

Химическое строение — порядок химической связи атомов — свойство реальной молекулы; структурные формулы лишь с

большим или меньшим приближением передают его. Химическое строение можно установить, изучая реакции образования вещества и его химические превращения. В то же время современная физика дает в руки исследователя методы, позволяющие судить о реальном геометрическом строении молекулы: определенное таким образом строение совпадает с выведенным из химических данных. Все развитие органической химии за 100 лет не отменило так понимаемой теории строения, а привело лишь к ее развитию и укреплению.

Теория строения и сегодня остается фундаментом органической химии. Однако за прошедшее столетие химики — подобно археологам, раскапывающим древнее сооружение, — «докопались» до многих ранее неизвестных устоев этого фундамента, выявили многие ранее скрытые детали. С развитием науки мы будем знать все больше и больше, но основные положения бутлеровской теории строения всегда сохранят свою силу как часть объективной истины.

Д. И. Менделеев

ЗАПИСКА О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ И УЧЕНЫХ ТРУДАХ А. М. БУТЛЕРОВА

Александр Михайлович Бутлеров — один из замечательнейших русских ученых. Он русский и по ученому образованию, и по оригинальности трудов. Ученик знаменитого нашего академика Н. Зинина, он сделался химиком не в чужих краях, а в Казани, где и продолжает развивать самостоятельную химическую школу. Направление ученых трудов А. М. Бутлерова не составляет продолжения или развития идей его предшественников, но принадлежит ему самому. В химии существует бутлеровская школа, бутлеровское направление. Не возьмусь перечислять все труды знаменитого собрата науки и постараюсь выставить положение его ученого направления в современной истории нашей науки. Ряд трудов Бутлерова, начавшийся с 1852 г. исследованием над действием осмиевой кислоты на органические соединения, в 1857 г. приобретает определенное направление. Бутлеров изучал тогда действие иодистого фосфора на маннит и получил при этом те вещества, которые лет через 6 приобрели весьма важный интерес и были частию, по крайней мере, вновь открыты известным гейдельбергским профессором Эрленмейером. Открытие, сделавшее имя Бутлерова известным всякому химику, связано с вышеназванным и относится к следующему, 1858 г. Оно состояло в получении иодистого метилена и целого затем ряда неожиданных превращений этого вещества. С судьбой этого открытия связано все дальнейшее направление (работ) Бутлерова. Иодистый метилен принадлежит к числу про-

стейших углеродистых, т. е. так называемых органических веществ, и легко превращается в более сложные вещества. Сложные же углеродистые соединения составляют уже лет 30 главный предмет химических работ, и изучение их повело к важнейшим успехам нашей науки. Бутлеров стал изучать простейшие из этих веществ, т. е. наименее сложные по числу заключающихся в них элементов, но зато труднейшие по способам приготовления, что и отклоняло других от этого предмета. Из простейших он стал получать сложнейшие. В практической стороне нашей науки этот ряд работ привел Бутлерова к открытию многих поучительных примеров изомерности, т. е. различия свойств при равенстве состава. Наиболее известное открытие этого рода составляет получение Бутлеровым триметилкарбинола, изомерного с бутиловым спиртом. Открытие это оживило теоретическую часть химии и обещает иметь важное прикладное значение, потому что, по исследованиям Данилевского, этот триметилкарбинол так влияет на нервную деятельность, что ему предрекают важную роль в излечении так называемых душевных болезней. Я бы мог насчитать до 30 новых тел, открытых Бутлеровым. Но не эта сторона его трудов доставила ему наибольшую известность. У Бутлерова все открытия истекали и направлялись одной общей идеей. Она-то и сделала школу, она-то и позволяет утверждать, что его имя навсегда останется в науке. Это есть идея так называемого химического строения. В 1850-х годах революционер химии Жерар низверг все старые кумиры, двинул химию на новую дорогу. Он достиг этого, отказавшись от идей проникнуть во внутреннее, атомное строение вещества, как стремились к тому Берцелиусы и Либихи. С новыми важными выводами и понятиями, полученными Лораном и Жераром, весь запас химических знаний обновился и обогатился. Скоро, однако, потребовалось при богатстве новых сведений идти дальше Жерара. Как только открыты были многоатомные спирты, реакции продуктов металепсии и развились понятия о пределе, стало ясно, что жераровское учение должно было развиваться далее. Здесь возродилось несколько отдельных направлений. И вот между ними-то почетное место принадлежит направлению Бутлерова. Он вновь стремится, путем изучения химических превращений, проникнуть в самую глубь связей, скрепляющих разнородные элементы в одно целое, придает каждому из них прирожденную способность вступать в известное число соединений, а различие свойств приписывает различному способу связи элементов. Никто не приводил этих мыслей столь последовательно, как он, хотя они и проглядывали ранее. Свои мысли Бутлеров вложил во все мелочи многочисленных своих работ. Его учение и работы изложены в статьях «Ученых записок» Казанского университета, в Zeitschrift für Chemie и Liebig's Annalen. Для проведения того же способа воззрения через все классы органических соединений Бутлеров издал в 1864 г. книгу «Введение к полному изучению органической химии», в

прошлом году переведенную на немецкий язык. Бутлеров чтениями и увлекательностью идей образовал вокруг себя в Казани школу химиков, работающих в его направлении. Имена Марковникова, Мясникова, Попова, двух Зайцевых, Моргунова и некоторых других успели получить известность по многим открытиям, сделанным преимущественно благодаря самостоятельности бутлеровского направления. Могу лично засвидетельствовать, что такие ученые Франции и Германии, как Вюрц и Кольбе, считают Бутлерова одним из влиятельнейших в наше время двигателей теоретического направления химии.

И. Л. Кнунянц,
И. П. Белецкая

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Возникновение электронной теории химического строения органических соединений стало возможным в результате открытия электрона, создания атомной модели Резерфорда и представлений Н. Бора о дискретных уровнях энергии в атоме. Основная идея этой теории состоит в том, что химическая связь между атомами в молекуле осуществляется валентными электронами. Согласно теории об электронном характере связи, гомеополярная (ковалентная) связь образуется в результате обобществления двух электронов, по одному от каждого атома (Льюис, 1916 г.), а гетерополярная (ионная) связь возникает в результате передачи одним из атомов двух электронов другому атому (Коссель, 1916 г.).

Современная электронная теория развивалась на основе постулатов квантовой механики, которая показала, что микрочастица должна обладать двойственной природой — волновой и корпускулярной. Развитие квантовой механики привело к существенным изменениям в представлениях о природе химической связи и появлению в теории химического строения принципиально новых представлений и понятий.

В современной электронной теории химическая связь рассматривается не как результат локализации двух электронов по линии, соединяющей центры атомов, а как место, в котором сосредоточена максимальная плотность.

Квантовая механика, рассматривающая электрон как частицу и волну одновременно, под электронной плотностью понимает вероятность нахождения электрона в данной точке пространства. Эта вероятность определяется с помощью волнового уравнения

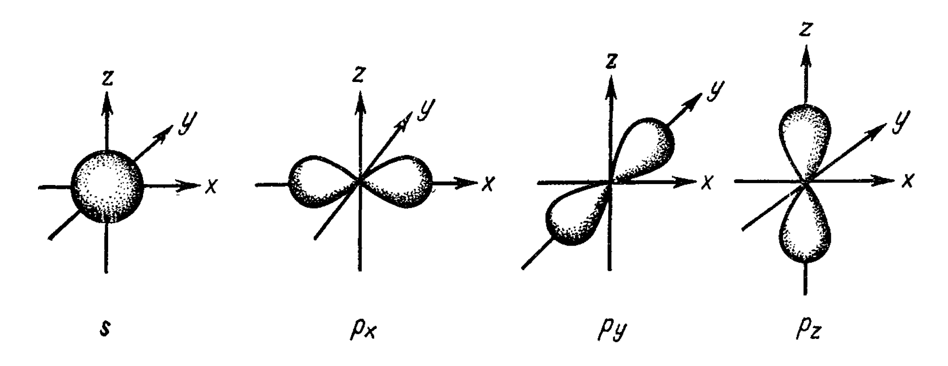


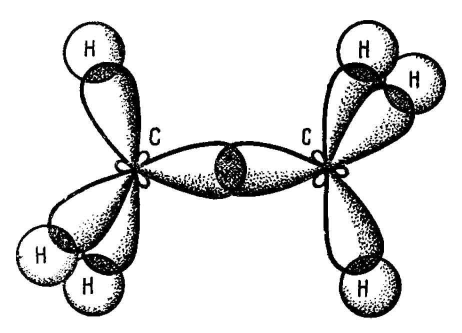
Рис. 4. Форма *s*- и *p*-орбиталей.

Шредингера (1926), решение которого для конкретного атома или молекулы[1] в принципе позволяет определить распределение электронной плотности в молекуле, т. е. рассчитать ее электрическую структуру. Согласно современным представлениям, электронная плотность в атоме сосредоточена на орбиталях, которые в зависимости от квантовых чисел находятся на различном расстоянии от ядра и имеют различную геометрическую форму. Энергия орбитали, зависящая от ее удаленности от ядра, определяется главным квантовым числом n, а форма орбитали изменяется в зависимости от побочного квантового числа l, и, наконец, направление орбитали в пространстве задается величиной магнитного квантового числа m. *s*-Орбиталь, которой соответствует $l = 0$, имеет шарообразную форму, а *p*-орбиталь ($l = 1$) — форму объемной восьмерки (две соприкасающиеся сферы), причем из значений m следует, что *p*-орбитали располагаются в трех взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 4).

Химическая связь образуется при перекрывании двух орбиталей электронов, принадлежащих различным атомам. При этом из двух атомных орбиталей образуется одна молекулярная орбиталь, общая для обоих атомов. Эта орбиталь также соответствует области пространства, в которой вероятность нахождения электронного облака является максимальной (рис. 5). В связи с тем что орбитали имеют определенную форму и пространственно ориентированы, их перекрывание возможно только в определенных направлениях, причем соблюдается принцип максимального перекрывания, т. е. образование связи происходит в направлении наибольшей электронной плотности. Это положение позволяет объяснить направленность химической связи, в частности тетра-

---

[1] Точное решение уравнения Шредингера сопряжено с большими, иногда непреодолимыми математическими трудностями, а пока расчет осуществлен только для систем с одним электроном — атома водорода и молекулярного иона водорода H_2^+.

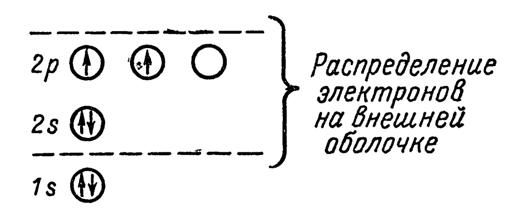


эдрическую конфигурацию метана, и дает физическое обоснование стереохимической теории. Образующаяся связь тем прочнее, а ее энергия тем больше, чем в большей степени произошло перекрывание электронных орбиталей атомов.

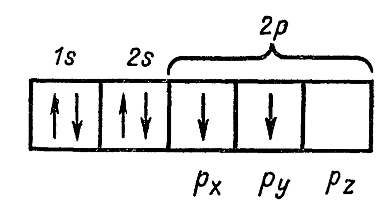
Рис. 5. Перекрывание орбиталей в молекуле этана.

ТЕОРИЯ ГИБРИДИЗАЦИИ

В соответствии с электронной теорией (с учетом принципа Паули) шесть электронов атома углерода заполняют свои оболочки следующим образом:



В иной форме записи это выглядит как



т. е. углерод имеет электронную конфигурацию $1s^2\,2s^2\,2p^2$, согласно которой он может отдать два или четыре электрона с внешней оболочки или принять четыре электрона, образуя при этом электронную конфигурацию инертного газа. Учитывая неэквивалентность электронных орбиталей, можно было ожидать, что в образующихся соединениях четыре связи атома углерода будут неравноценными. Однако из опыта известно, что все связи в соединениях типа R_4C (например, CH_4, CCl_4 и т. д.) являются равноценными. Выход из этого противоречия дает теория гибридизации, созданная лауреатом Нобелевской премии Л. Полингом. В этой теории постулируется, что орбитали, принимающие учас-

тие в образовании связи в химическом соединении, не являются «чистыми» атомными орбиталями, а представляют смешанные, гибридные орбитали. Для атома углерода, имеющего одну $2s$ и три $2p$-орбитали, теоретически возможны три комбинации, три типа гибридизации — sp^3, sp^2 и sp. Все эти три валентные состояния углерода реализуются в его соединениях.

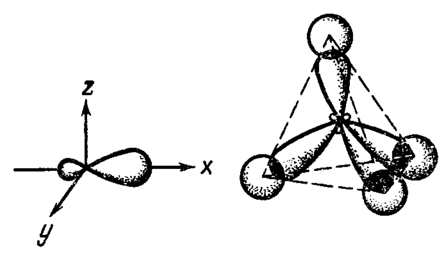


Рис. 6. Форма sp^3-орбитали.

sp^3-Гибридное состояние, характерное для атома углерода в насыщенных соединениях, возникает при комбинации $2s$-орбитали с тремя $2p$-орбиталями. Имеющиеся у атома углерода четыре валентные электрона располагаются по одному на каждый из sp^3-гибридных орбиталей, которые осуществляют четыре σ-связи. Эти связи расположены тетраэдрически и образуют между собой угол в 109°28′. Из математических выводов следует, что sp^3-орбиталь имеет форму, близкую к p-орбитали, но, в отличие от нее, является несимметричной, причем ее бóльшая доля (т. е. большая доля электронной плотности) направлена к вершине тетраэдра (рис. 6).

sp^2-Гибридное состояние реализуется в ненасыщенных соединениях, в которых атом углерода связан с тремя атомами. В этом случае происходит сочетание $2s$-орбитали с двумя $2p$-орбиталями, возникают три sp^2-гибридные орбитали, расположенные в плоскости под углом в 120°, и остается незатронутой гибридизацией одна p-орбиталь, которая располагается перпендикулярно к остальным (рис. 7). Четыре электрона атома углерода располагаются по одному на трех sp^2-гибридных орбиталях, образующих три σ-связи, и одной p-орбитали, которая в результате бокового перекрывания с такой же орбиталью другого атома образует дополнительную связь, получившую название π-связи (рис. 8).

sp-Гибридное состояние присуще атому углерода в ацетиленовых соединениях, в которых он связан только с двумя атомами. Оно возникает в результате гибридизации $2s$-орбитали с одной $2p$-орбиталью, при этом образуются две sp-орбитали, расположенные под углом в 180° и направленные в противоположные стороны, и остаются «чистыми» две $2p$-орбитали. В этом случае электроны также располагаются по одному на двух sp-гибридных орбиталях, участвующих в образовании двух σ-связей, и двух p-орбиталях, расположенных во взаимно перпендикулярных плоскостях и образующих две π-связи (рис. 9).

Итак, sp^3-гибридизация предполагает симметричную тетраэдрическую конфигурацию атома углерода и равномерное распределение вокруг него электронной плотности. Такому требова-

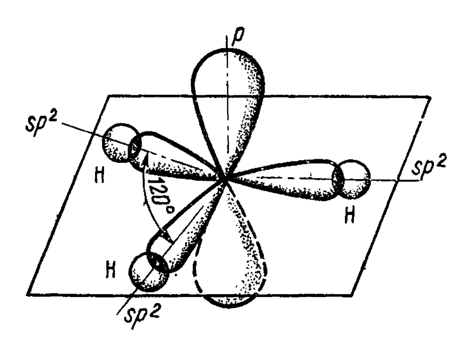


Рис. 7. sp^2-Гибридное состояние в ненасыщенных соединениях.

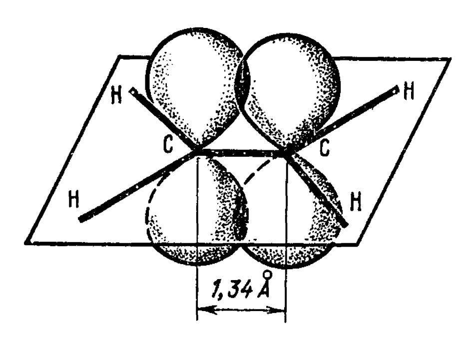


Рис. 8. Перекрывание орбиталей в молекуле этилена.

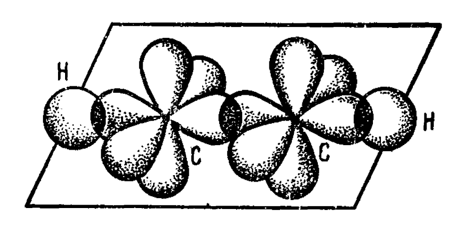


Рис. 9. Перекрывание орбиталей в молекуле ацетилена.

нию удовлетворяет молекула метана, в которой sp^3-гибридная орбиталь имеет 25% s-характера и 75% p-характера. Однако такое распределение электронной плотности может существенно нарушаться при введении в молекулу заместителя. Например, замена атома водорода в метане на атом хлора приводит к тому, что в молекуле хлористого метила электронная плотность смещается в сторону хлора — сильного электроноакцепторного заместителя, поэтому остальная часть молекулы оказывается обедненной электронами. Такое смещение сказывается в ослаблении связей С—Н в молекуле CH_3Cl, которые приобретают более «кислый» характер, чем связи С—Н в молекуле метана. В терминах теории гибридизации это объясняется тем, что в молекуле CH_3Cl для образования связи С—Cl используется орбиталь с большей энергией. В связи с тем что $2p$-орбиталь лежит ниже, чем $2s$-орбиталь, гибридизованная орбиталь, принимающая участие в образовании связи С—Cl, приобретает бóльшую долю p-характера (орбиталь более вытянута в сравнении с обычной sp^3-орбиталью в направлении связи С—Cl), а орбитали остальных трех С—Н связей приобретают дополнительную долю s-характера.

Изменение в соотношении доли s- и p-характера гибридных sp^3-орбиталей может происходить также под влиянием геометрии молекулы. Так, в молекуле циклопропана угол между С—С связями составляет

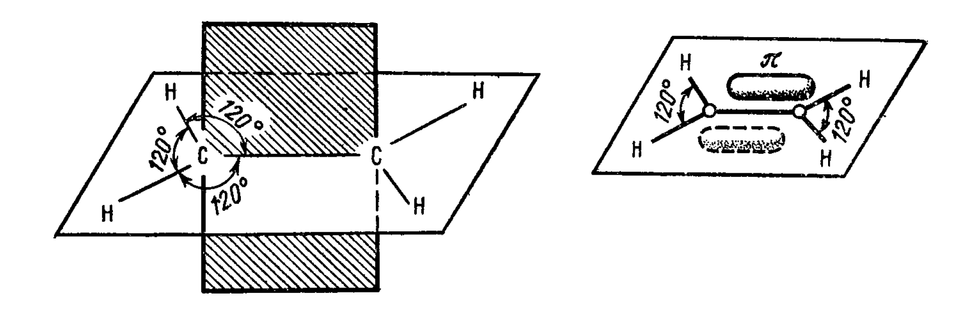


Рис. 10. Распределение π-электронной плотности в молекуле этилена.

60°, т. е. является много меньшим, чем угол в 109° 28′ между тетраэдрически расположенными орбиталями. Это приводит к тому, что циклопропановое кольцо испытывает напряжение. В связи с тем что этот угол ближе к углу между негибридизированными *p*-орбиталями (90°), для образования связей С—С молекула использует орбитали с бо́льшим процентом *p*-характера, что приводит к появлению некоторых олефиновых свойств в этой молекуле. С другой стороны, гибридные орбитали, образующие С—Н связи, приобретают бо́льшую долю *s*-характера, объединяются энергией и становятся менее прочными, следствием чего является увеличение протонной подвижности водорода (подобно ряду $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow C_2H_2$).

Остановимся на противоречии, которое возникает при рассмотрении природы связи в ненасыщенных соединениях, например связи в молекуле этилена, с точки зрения теории гибридизации. Как мы видели, в этой теории предполагается, что в образовании σ- и π-связей принимают участие различные орбитали (sp^2 и p).

σ-Связь образуется в результате перекрывания sp^2-орбиталей двух атомов углерода, а π-связь — в результате бокового перекрывания их *p*-орбиталей, поэтому электронная плотность сосредоточена над и под плоскостью, в которой расположена молекула (рис. 10). Такое рассмотрение приводит к предположению о неравноценности обеих связей в молекуле этилена. В последнее время была сделана попытка представить образование двойной связи как результат перекрывания двух sp^3-орбиталей под углом выше и ниже плоскости, в которой расположены С—Н связи (рис. 11). Эти гипотетические связи получили на-

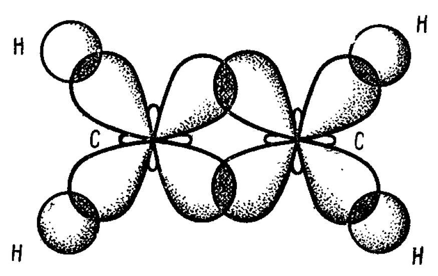


Рис. 11. «Банановые» связи в молекуле этилена

звание «банановых». В такой модели этилена сохраняется тетраэдрический угол в 109°28′. Однако реально измеренный угол H—C—H в этой молекуле составляет 117°, т. е. ближе к углу 120°, который получается при описании двойной связи как комбинации σ- и π-связей. Таким образом, взаимодействие σ- и π-связей приводит к образованию единой системы.

СОПРЯЖЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Классическая электронная теория, согласно которой электроны локализованы в определенных связях, испытывала наибольшие трудности в описании свойств сопряженных систем типа молекулы бутадиена, в которых ординарные связи чередуются с двойными. Наличие сопряжения между двойными (и вообще кратными) связями приводит к изменению физических характеристик системы и ее химического поведения и проявляется в способности сопряженной молекулы реагировать как единое целое. В частности, для молекулы бутадиена возможны не только реакции 1,2-, но и 1,4-присоединения. В электронной теории это явление получило название делокализации, которое практически является синонимом понятия сопряжения. С позиций теории гибридизации делокализация π-электронной плотности в молекуле происходит за счет бокового перекрывания *p*-орбиталей, принимающих участие в образовании π-связей. Благодаря такому перекрыванию *p*-орбиталей, которое схематически изображено для молекулы бутадиена на рисунке 12, должно происходить укорачивание связи между центральными атомами C_2 и C_3. Действительно, длина этой связи в бутадиене, равная 1,47 Å, является промежуточной между длиной простой (1,54 Å) и двойной (1,34 Å) связи.

Явления сопряжения хорошо описываются квантово-механической теорией методом молекулярных орбиталей (метод МО), который рассматривает движение всех электронов в поле всех атомных ядер. Из сказанного следует, что изображение сопряженной молекулы в символике валентных штрихов, например молекулы бутадиена $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, является условным.

Сопряжение наиболее ярко проявляется в ароматических соединениях, классическим представителем которых является бензол. Все *p*-орбитали бензола, образующие π-связи, перекрываются в равной степени (рис. 13), что приводит к возникновению единой π-электронной системы, охватывающей все шесть атомов углерода. Иными словами, π-электронная плотность в бензольном кольце полностью делокализована. Таким образом, все углерод-углеродные связи оказываются тождественными, а все атомы углерода и водорода — идентичными. Это согласуется с наблюдаемой на опыте равноценностью межатомных расстояний C — C (1,39 Å) и наличием у бензола оси симметрии шестого порядка. Как видно, этим фактам не до конца удовлетворяет формула бензола, предложенная Кекуле (1865), в которой чередуются орди-

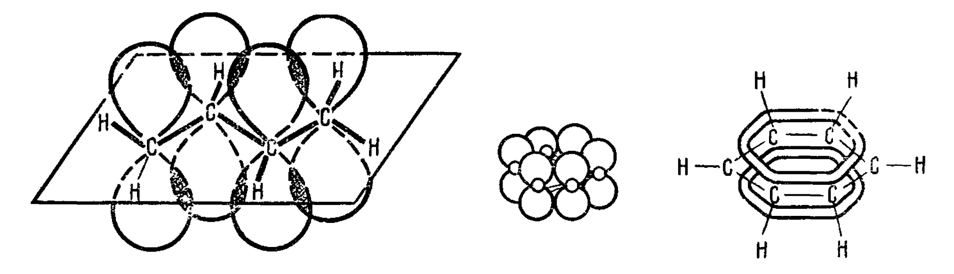
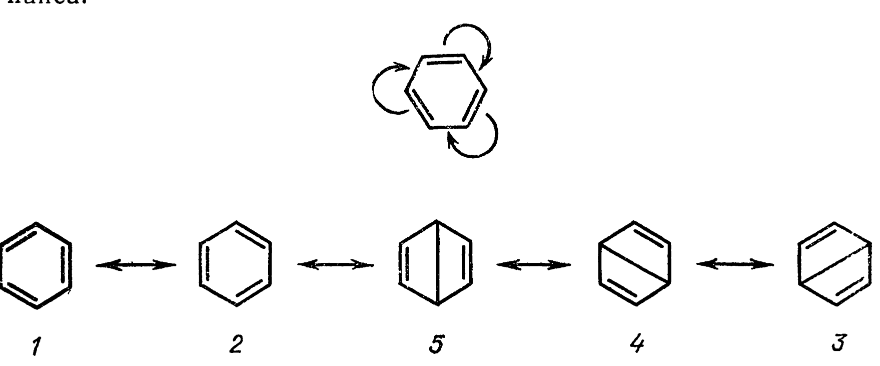


Рис. 12. Перекрывание p-орбиталей в молекуле бутадиена.

Рис. 13. Распределение π-электронной плотности в молекуле бензола.

нарные и двойные связи. Здесь мы опять, как и в случае бутадиена, сталкиваемся с трудностью передачи свойств молекулы с помощью классической формулы. Для того чтобы графически передать свойства сопряженной молекулы, предлагается изображать делокализацию, в данном случае выровненность электронной плотности с помощью изогнутых стрелок, как это делается в концепции мезомерии, или представлять структуру молекулы в виде набора валентных схем, как это принято в концепции резонанса:



Теория резонанса (Полинг) возникла на базе развития одного из квантово-механических методов расчета — метода электронных пар (или метода валентных структур). По этому методу для расчета энергии молекулы собственную функцию молекулы, описывающую распределение π-электронной плотности, получают суммированием функций отдельных структур (см., например, формулы бензола), в которых π-электроны локализованы в различных положениях. «Наложением» таких структур описывается истинное распределение электронной плотности в молекуле. В единой молекуле, которая описывается суперпозицией этих структур (а не смесью, как это часто приписывали теории резонанса), отдельные структуры представлены различной «массой». Так, из пяти структур, которыми выше описана молекула бензола, две первые представлены гораздо более значительной массой, нежели

три остальные. В ряде случаев этот способ изображения имеет преимущества перед графикой теории мезомерии, которая, как уже было упомянуто, истинное распределение электронной плотности описывает с помощью представлений о ее перераспределении, указанном кривыми стрелками.

Теории резонанса и мезомерии, включая и их графику, достаточно удовлетворительно интерпретируют свойства большинства веществ и их реакционную способность.

В последнее время часто изображают формулу бензола так, что окружность символизирует единую систему всех шести электронов.

Наличие циклической сопряженной системы связей проявляется в повышенной термодинамической устойчивости ароматических соединений. Поэтому в понятие «ароматичность» прежде всего включается особая устойчивость молекулы, вызванная сопряжением в цикле. Другим характерным свойством ароматических соединений является их способность к реакциям электрофильного замещения (нитрованию, сульфированию, ацилированию и т. д.) и неспособность к реакциям присоединения по двойным связям и стойкость к окислителям. Кроме бензола, к ароматическим соединениям относятся также системы, состоящие из конденсированных бензольных колец типа нафталина, антрацена и т. д., а также некоторые гетероциклические соединения.

(Из «Журнала Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», т. XIV, 1969.)

В. М. Потапов

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ

Взаимное влияние атомов — одно из фундаментальных понятий в органической химии. Основатель теории химического строения А. М. Бутлеров называл взаимное влияние атомов «внутренним механизмом», при помощи которого проявляет себя принцип химического строения. Многие годы посвятил исследованиям в этом направлении его ученик — В. В. Марковников.

С тех пор прошло более ста лет. Наука вообще и органическая химия в частности сделали огромные успехи. Школьник знает сегодня многое, о чем и не подозревали ученые XIX в. Однако основные идеи, заложенные А. М. Бутлеровым и В. В. Марковниковым, не утратили своего значения. Они и сейчас составляют важную часть фундамента органической химии.

Важнейшим достижением химии со времен А. М. Бутлерова и В. В. Марковникова явилось раскрытие природы химической свя-

зи. Мы знаем теперь, что валентный штрих в структурных формулах — это ковалентная связь, осуществляемая парой электронов. Каждая конкретная ковалентная связь имеет свои физические характеристики. Так, связи имеют определенную длину. У многовалентных атомов образуемые ими связи располагаются под определенным углом друг к другу (валентный угол). Прочность связи характеризуется ее энергией. Распределение электрических зарядов на связанных атомах создает определенную полярность связи. Способность к изменению распределения зарядов, изменению полярности, характеризуется поляризуемостью. Все эти характеристики могут быть выражены количественно, измерены с помощью экспериментальных методов современной физики.

Из таблицы 1 видно, что физические характеристики связей зависят от их типа (простая, двойная, тройная) и от природы связанных атомов. Далее мы узнаем, что на них оказывают влияние и соседние атомы (соседние связи): взаимное влияние атомов проявляется, таким образом, в изменении физических характеристик связей. Следовательно, его это влияние тоже можно количественно учесть, измеряя свойства конкретной связи, изменившиеся под влиянием соседей.

ПРИМЕРЫ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ В ПРОСТЕЙШИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Первое знакомство лучше начать с простейших неорганических соединений, среди которых из-за простоты их состава можно найти наиболее выразительные примеры взаимного влияния атомов.

Рассмотрим соединения, общую формулу которых можно условно записать X — O — H. В состав этих соединений входит гидроксильная группа, свойства которой меняются под влиянием связанного с ней атома X. Сравним два конкретных вещества: NaOH — гидроокись натрия и ClOH — хлорноватистая кислота.

Гидроксильная группа, соединенная с атомом натрия, способна к диссоциации в виде гидроксил-аниона OH^-, т. е. придает веществу свойства сильного основания:

$$Na—O—H \rightleftarrows Na^{\oplus} + OH^{\ominus}$$

Та же гидроксильная группа, соединенная с атомом хлора, ведет себя по-другому: она диссоциирует по кислотному типу, с отщеплением иона водорода

$$Cl—O—H \rightleftarrows H^{\oplus} + ClO^{\ominus}$$

Почему же гидроксильная группа в обоих соединениях имеет столь различные свойства? Ответ может быть только один: пото-

Таблица 1

Длины, энергии, полярности и поляризуемости ковалентных связей

Тип связи	Длина, в Å	Энергия связи в *ккал* на *моль*	Энергия связи в *кдж* на *моль*	Полярность, в дебаях	Поляризуемость, в $см^3$
C—C	1,54	83	348	0	1,3
C=C	1,33	148	620	0	4,2
C≡C	1,20	194	810	0	6,2
C—N	1,47	70	290	0,45	1,6
C=N	1,27	147	615	1,4	3,8
C≡N	1,15	210	880	3,1	4,8
C—O	1,43	82	340	0,7	1,5
C=O	1,21	169	710	2,4	3,3
C—F	1,40	116	485	1,39	1,4
C—Cl	1,76	79	330	1,47	6,5
C—Br	1,91	66	280	1,42	9,4
C—I	2,12	57	240	1,25	14,6
H—C	1,09	99	415	0,4	1,7
H—O	0,96	111	465	1,51	1,7
H—S	1,34	81	340		4,8
H—N	1,01	93	390	1,31	1,8
N—N	1,48	38	160	0	2,0
N=N	1,24	100	420	0	4,1
N≡N	1,09	226	950	0	
N—O	1,37	~48	200	~1	2,4
N=O	1,22	~95	400	~3	4,0
C—S	1,8	62	260	0,9	4,6
C=S	1,6	103	430	2,0	11,9

му что в первом соединении, гидроокиси натрия, она находится под влиянием атома натрия; во втором соединении, хлорноватистой кислоте, — под влиянием атома хлора.

Поставим далее вопрос: почему именно влияние атома натрия приводит к отщеплению всей гидроксильной группы в виде аниона, а влияние атома хлора — к отщеплению водорода в виде протона? В основе этого лежат электронные влияния.

В обсуждаемом примере необходимо обратиться к периодической системе элементов Д. И. Менделеева и на основании ее рассмотреть характер связи в интересующих нас веществах. Натрий — щелочной металл, он легко отдает свой валентный электрон. Кислород, элемент с большой электроотрицательностью, принимает электрон:

$$Na \curvearrowright \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H \rightarrow \overset{\oplus}{Na} + \overset{\ominus}{OH}$$

Попадая в воду, за счет своей большой диэлектрической постоянной уменьшающей притяжение обоих противоположно заряженных частей, гидроокись натрия распадается на катион натрия и гидроксил-анион.

Хлор — элемент сильно электроотрицательный, т. е. обладающий большим сродством к электронам. Он оттягивает на себя электронную плотность от кислорода, а последний в свою очередь оттягивает ее от водорода. Заряжаясь положительно, водород отщепляется в виде протона:

$$[ClO]^{\ominus}H^{\oplus} \rightleftarrows [ClO]^{\ominus} + H^{\oplus}$$

Оттягивание электронной плотности электроотрицательным атомом хлора можно условно выразить еще и так:

$$Cl \leftarrow O \leftarrow H$$

Стрелки означают направление оттягивания электронной плотности. Запомним этот способ изображения: он понадобится нам при обсуждении органических соединений.

Рассмотренный процесс перераспределения электронной плотности в цепи простых связей носит название индукционного эффекта (в некоторых книгах его называют индуктивным). Если атом (или группа) отталкивает электроны (как натрий в гидроокиси натрия), говорят, что он проявляет положительный индукционный эффект. Если атом (или группа) притягивает электроны (как хлор в хлорноватистой кислоте), говорят, что он проявляет отрицательный индукционный эффект.

Обратим внимание на то, что взаимное влияние атомов в сущности проявляется в виде взаимного влияния связей. Такая точка зрения будет особенно полезна для нас при рассмотрении второго важнейшего вида взаимного влияния — сопряжения.

Сущность этого явления легче всего понять, снова воспользовавшись простым примером из неорганической химии. Молекула азотистой кислоты в недиссоциированном состоянии имеет строение I: характерно то, что связи кислород — азот, простая и двойная, имеют разную длину:

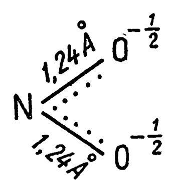
$$H \underset{0{,}98\,\text{Å}}{\text{———}} O \underset{1{,}46\,\text{Å}}{\text{———}} N \underset{1{,}20\,\text{Å}}{=\!=\!=} O$$

При диссоциации образуется протон и анион NO_2^-:

$$H{-}O{-}N{=}O \rightleftarrows H^{\oplus} + [O{-}N{=}O]^{\ominus}$$

Исследования показывают, что в анионе NO_2^- нельзя найти различия между обоими атомами кислорода: это значит, что в

анионе NO_2^- нет ни простой, ни двойной связи, истинное состояние связи N — O промежуточное (на это указывает ее длина), а отрицательный заряд распределен между обоими атомами кислорода:



Подобное промежуточное состояние называют мезомерным (от греч. мезо — между). Его изображают еще и так:

$$[O—N=O]^{\ominus} \leftrightarrow [O=N—O]^{\ominus}$$

При таком способе записывают обе формулы, выражающие крайние состояния электронного сдвига (на самом деле нереализуемые), и соединяют их двусторонней стрелкой — знаком мезомерии. Таким образом указывают, что истинное состояние — промежуточное между обоими граничными формулами.

Рассмотренный вид взаимного влияния называется *мезомерным эффектом* или *эффектом сопряжения*. Его сущность сводится к взаимодействию между подвижными электронами — в данном случае π-электронами двойной связи N=O и свободными электронными парами кислорода. Такое взаимодействие, называемое сопряжением, приводит к тому, что подвижные электроны «растекаются» по всей сопряженной системе. Такое «растекание» обозначают в органической химии особым термином «делокализация».

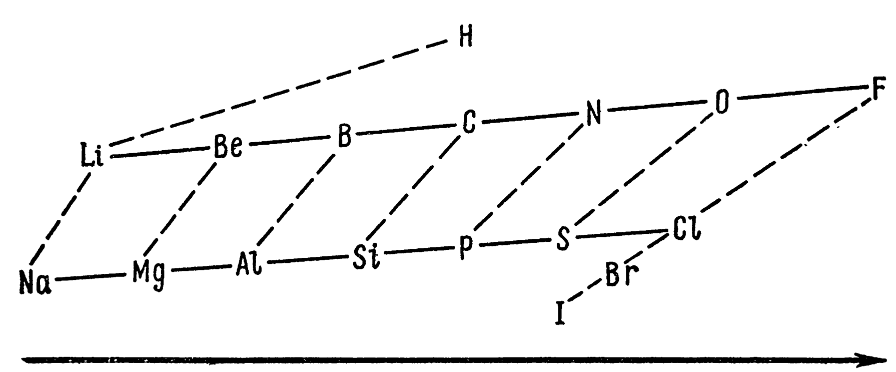
Рассмотренные два типа электронных сдвигов не исчерпывают всего разнообразия возможных эффектов, однако они наиболее важны для нас в последующем изложении, при переходе к органическим соединениям.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ СВЯЗЕЙ И ИНДУКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

Когда ковалентная связь образуется между двумя одинаковыми атомами, как, например, в молекулах водорода, хлора, то связующая электронная пара в равной мере принадлежит обоим партнерам, электронная плотность распределена равномерно. Если же электронная пара связывает два разных атома, то атом более электроотрицательный, обладающий бóльшим сродством к электронам, будет оттягивать электронную плотность на себя.

Равновесие зарядов окажется нарушенным, произойдет поляризация связи — появятся частичные заряды на связанных атомах, образуется *диполь*.

Для того чтобы определить, какой из атомов будет положительным, а какой отрицательным концом диполя, удобно пользоваться шкалой электроотрицательности, предложенной Л. Полингом:



В сущности шкала представляет собой часть периодической системы, в которой элементы одной группы (на рисунке они соединены пунктирными линиями) расположены не друг под другом, а по диагонали, чтобы выразить их различие в электроотрицательности. Во всех связях углерода с элементами, расположенными на шкале вправо от него, углерод оказывается положительным концом диполя; в связях с элементами, расположенными левее, — отрицательным концом диполя.

Поляризация «ключевой» связи передается соседним атомам (связям) и изменяет их свойства. Такой тип взаимного влияния, уже рассмотренный нами на простейшем примере из неорганической химии, называется индукционным эффектом.

Рассмотрим его теперь на примере кислотности органических соединений.

Кислотность — это способность вещества диссоциировать с образованием иона водорода, т. е. отщеплять протон. Как мы уже знаем, такую способность приобретает, в частности, водород гидроксильной группы, соединенный с электроотрицательным атомом (или группой атомов), как это было видно на примере хлорноватистой кислоты X — O — H (X — атом хлора). В соединениях, в которых гидроксил соединен с насыщенным углеводородным радикалом R — O — H, радикал не оказывает существенного влияния на полярность связи O — H; более того, он даже несколько понижает (благодаря своему электроноотталкивающему

действию) полярность связи О — Н по сравнению с той, которая имеется в воде Н — О — Н. По этой причине кислотные свойства спиртов весьма слабы, они примерно такие же, как кислотность воды. Если же от спиртов перейти к карбоновым кислотам, то соседство карбонила с его частичным положительным зарядом на углероде увеличивает полярность связи О — Н; следовательно, возрастают и кислотные свойства:

$$R{-}O{-}H \qquad R{-}\overset{\delta\oplus}{\underset{\underset{O^{\delta\ominus}}{\|}}{C}} \leftarrow O \leftarrow H^{\delta\oplus}$$

Прямыми стрелками в схеме указан сдвиг связующих электронов под «тянущим» воздействием положительного заряда на карбонильном углероде, т. е. под действием отрицательного индукционного эффекта этой группы.

Индукционный эффект действует не только между отдельными составными частями функции, как в рассмотренном примере карбоксильной группы. Очень важным для понимания свойств органических соединений является и индукционное взаимодействие разных заместителей.

Примером может служить влияние галогена на кислотность карбоксила в галогензамещенных кислотах.

Измерения констант диссоциации показывают, что хлоруксусная кислота примерно в 100 раз сильнее уксусной. Причиной является отрицательный индукционный эффект хлора, в результате которого происходит сдвиг электронной плотности:

$$Cl^{\delta\ominus} \leftarrow CH_2 \leftarrow \underset{\underset{O}{\|}}{C} \leftarrow O \leftarrow H^{\delta\oplus}$$

Совместное действие нескольких атомов галогена еще больше увеличивает кислотность; при увеличении расстояния между карбоксилом и галогеном влияние последнего ослабляется. Это иллюстрируют следующие примеры:

		$K_a \cdot 10^5$
Уксусная кислота	CH_3COOH	1,82
Хлоруксусная кислота	$ClCH_2COOH$	155
Дихлоруксусная кислота	$Cl_2CHCOOH$	5100
Трихлоруксусная кислота	Cl_3COOH	120 000
Масляная кислота	$CH_3CH_2CH_2COOH$	1,5
α-Хлормасляная кислота	$CH_3CH_2CHClCOOH$	139
β-Хлормасляная кислота	$CH_3CHClCH_2COOH$	8,9
γ-Хлормасляная кислота	$CH_2ClCH_2CH_2COOH$	3,0

Заместители, встречающиеся в молекулах органических соединений, по их индукционному эффекту можно расположить в следующий ряд:

$$NO_2 > CN > Cl > Br > I > COOH > OH > NH_2 > H < CH_3 < C_2H_5 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3$$

Отрицательный индукционный эффект (— *I*) | Положительный индукционный эффект (+ *I*)

Индукционный эффект, приводя к сдвигу электронной плотности в молекулах органических соединений, влияет конечно не только на кислотность, но и на другие свойства.

Правило Марковникова, согласно которому при присоединении галогеноводородных кислот к несимметричным олефинам водород присоединяется к более гидрогенизованному (более богатому водородом) атому углерода, а галоген — к менее гидрогенизованному, может служить тому примером.

Запишем формулу пропилена так, чтобы подчеркнуть, что он представляет собой метилзамещенный этилен:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}H$$

Как следует из приведенного выше ряда, метильная группа обладает положительным индукционным эффектом, т. е. «отталкивает» электронную плотность больше, чем водород. Это приводит к поляризации двойной связи, электроны которой обладают особой подвижностью. Возникшая полярность и определяет порядок присоединения галогеноводорода:

$$\underset{{}^{\ominus}Br\ +\ H^{\oplus}}{CH_3{-}\overset{\delta\oplus}{C}H{=}\overset{\delta\ominus}{C}H{-}H} \rightarrow CH_3{-}\underset{Br}{\underset{|}{C}H}{-}\underset{H}{\underset{|}{C}H}{-}H$$

В настоящее время считают, что приведенное выше объяснение неполно: дополнительно рассматривают еще *динамический эффект*, который как здесь, так и во многих других реакциях играет главную роль. При этом сосредоточивают внимание на карбокатионе, который получается на первой стадии реакции — в результате присоединения протона. В зависимости от того, к какому из ненасыщенных атомов углерода направится протон, могут возникнуть два катиона:

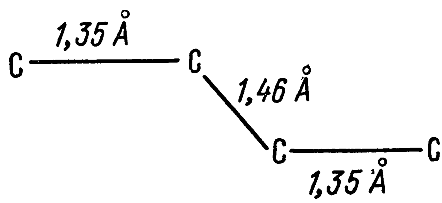
$$\underset{1}{CH_3{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{C}H_2} \quad \text{или} \quad \underset{2}{CH_3{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH_3}$$

Для того чтобы сделать выбор, надо использовать общее правило, что химические реакции преимущественно идут в тех направлениях, которые требуют меньших энергетических затрат,

сопровождаются образованием веществ (или в данном случае промежуточных продуктов) с меньшим запасом энергии. Предпочтительным с этой точки зрения является карбокатион 2, в котором положительный заряд частично гасится положительным индукционным эффектом двух алкильных групп, в то время как в катионе 1 в рассредоточении положительного заряда участвует только одна алкильная группа. Это способствует преимущественному образованию катиона 2 как промежуточной частицы, т. е. присоединению по правилу Марковникова.

СОПРЯЖЕНИЕ, МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

Явление сопряжения, как мы уже знаем, — результат подвижности π-электронов кратных связей или *р*-электронов, т. е. свободных электронных пар. Сопряженные связи ведут себя как единая электронная система, в которой подвижные электроны не закреплены в определенных местах, а распределены по всей системе, по всем находящимся в сопряжении связям — как простым, так и кратным. Это проявляется в спектрах, в изменении междуатомных расстояний, в химических реакциях. Примером может служить молекула бутадиена, углеродный скелет которой построен следующим образом:



Крайние связи в бутадиене имеют несколько бо́льшую длину, чем двойная связь в этилене (1,33 Å), центральная связь короче простой углерод — углеродной связи (1,54Å). Это свидетельствует о том, что центральная связь имеет частично характер двойной, т. е. π-электроны распределены между всеми С — С-связями сопряженной системы (делокализованы).

Химическая особенность сопряженных систем — их способность вступать в реакции присоединения как единое целое. Вместо обычного для двойных связей присоединения к соседним ненасыщенным атомам в сопряженных системах присоединение может идти по концам сопряженной системы (1,4-присоединение), например:

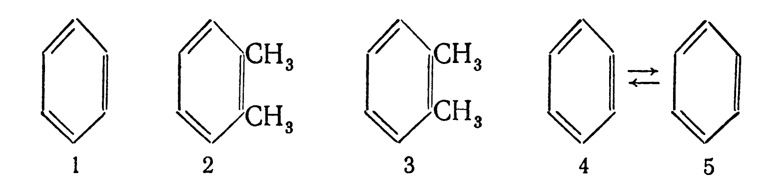
$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

Сопряженные системы обладают повышенной устойчивостью, поскольку энергия их меньше, чем энергия родственных несопряженных структур. Разность обоих энергий называется *энергией*

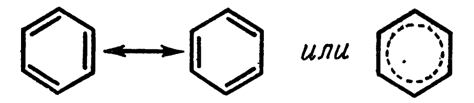
сопряжения (у бутадиена — 3,5 *ккал/моль*); она служит мерой силы сопряжения.

Особое значение сопряжение имеет в ароматических соединениях, в частности у бензола и его производных.

В прошлом веке А. Кекуле предложил для бензола формулу с чередующимися простыми и двойными связями (формула 1). Однако по этой формуле надо было ожидать существования **двух** *орто*-замещенных изомеров, поскольку в одном из них заместители разделяла бы простая связь (формула 2), а в другом — двойная (формула 3). Таких изомеров не существует, поэтому Кекуле ввел представление об очень быстром перемещении связей в бензольном ядре («осцилляции»), как показывают формулы 4 и 5:



Современные представления уточняют это положение, утверждая, что в бензоле нет равновесия двух форм: его молекула постоянно находится в промежуточном, мезомерном состоянии. Это состояние можно выразить так же, как это ранее было сделано для аниона NO_2^- (стр. 48):



«Выровненность» связей в бензольном ядре находит подтверждение в физических свойствах этих связей: все углерод — углеродные связи имеют одинаковую длину, 1,42 Å, эта длина промежуточная между длинами простой и двойной связей. Большáя энергия сопряжения (36 *ккал/моль* — в десять раз больше, чем в бутадиене) делает бензольное ядро очень устойчивым, ведь для его разрушения сверх обычных затрат на разрыв химических связей надо затратить еще и энергию сопряжения — 36 *ккал/моль*.

В сопряженных системах проявляется особый, отличный от индукционного эффекта вид взаимного влияния атомов — *мезомерный эффект (М)*, называемый также *эффектом сопряжения*. Это — особый сдвиг электронов, распространяющийся только по системе сопряженных связей. Его вызывают заместители (атомы или группы атомов), способные либо отдавать свои свободные электронные пары в общую сопряженную систему, либо оттягивать их из этой системы.

Группы с положительным мезомерным эффектом (доноры электронов) по своей силе располагаются в следующий ряд:

$$+M \quad Br < Cl < OCH_3 < OH < NH_2 < O^{\ominus}$$

Общая особенность всех этих групп — наличие у «ключевого» атома свободных электронных пар, которые могут быть отданы в сопряженную систему.

Группы с отрицательным мезомерным эффектом (акцепторы электронов) образуют ряд:

$$-M \quad NO_2 > CN > CO > COOH$$

У этих групп «ключевой» атом несет частичный положительный заряд и поэтому «вытягивает» электроны из сопряженной системы.

Сравнивая ряды индукционного и мезомерного эффектов, можно заметить, что знаки эффектов для одних заместителей одинаковы, для других противоположны. Одинаковый знак индукционного и мезомерного эффекта имеют группы NO_2, CN, COOH, противоположный — группы OH, NH_2, галогены.

Рассмотрение мезомерного эффекта лучше всего провести на примерах ароматических соединений. Известно, что взаимное влияние бензольного ядра и гидроксильной группы в фенолах приводит к тому, что фенолы оказываются соединениями более кислыми, чем спирты. Ароматическое ядро фенолов под влиянием гидроксильной группы становится более склонным к реакциям замещения, чем ядро бензола:

$$C_6H_5-\ddot{O}:\leftarrow H^{\delta\oplus}$$

Оба эффекта вызваны одной причиной — сопряжением свободной электронной пары кислорода с подвижными электронами ароматического ядра, иными словами, ее мезомерным сдвигом в сторону бензольного ядра. В этом проявляется положительный мезомерный эффект гидроксильной группы. Такой сдвиг должен был бы вызвать появление частичного положительного заряда на кислороде; однако последний для компенсации оттягивает на себя электронную плотность связи O — H. Таким образом усиливается поляризация связи O — H, растет положительный заряд на гидроксильном водороде, т. е. он приближается к состоянию протона H^+.

Положительный мезомерный эффект гидроксильной группы обогащает ядро электронной плотностью. По причинам, которые

мы здесь рассматривать не будем, дополнительная электронная плотность появляется главным образом в *орто- пара*-положениях по отношению к гидроксильной группе. Сюда и направляются заместители, вступающие в ядро фенола, например при нитровании:

Индукционный эффект гидроксильной группы имеет обратный знак по сравнению с мезомерным (см. приведенные выше ряды), однако он весьма слаб и не может конкурировать с мезомерным.

Аналогичное взаимное влияние ядра и заместителя проявляется и в ароматических аминах. Влияние ядра уменьшает основные свойства анилина (по сравнению с аминами жирного ряда):

Вспомнив о том, что основные свойства аммиака и аминов связаны с наличием свободной электронной пары у азота, легко понять, почему происходит такое ослабление основных свойств в ароматических аминах. С другой стороны, накопление электронной плотности в ядре делает ароматическое ядро анилина и подобных ему соединений более реакционноспособным, как это рассмотрено выше для фенола: сдвигаясь в результате сопряжения к ядру, свободная электронная пара азота обогащает ароматическое ядро электронами и тем самым повышает его реакционноспособность.

В нитрогруппе оба эффекта, и индукционный, и мезомерный,— отрицательны. Поэтому нитрогруппа — один из самых сильных электроноакцепторных заместителей: электронная плотность ядра в молекуле нитробензола понижена по сравнению с бензолом, соответственно понижена и реакционная способность.

Своеобразно соотношение между индукционным и мезомерным эффектами в галогенах: их отрицательный индукционный эффект весьма силен, а положительный мезомерный — слаб. Поэтому замещение, например, в хлорбензоле идет труднее по сравнению с замещением в бензоле, но направляется все же в *орто- пара*-положения (а не в *мета*-положение, как у нитробензола). Происходит это потому, что передаваемая по мезомерному механизму электронная плотность сосредоточивается по общему правилу (см. выше пример фенола) в *орто- пара*-положениях.

Мезомерный эффект может, как и индукционный, проявлять себя и внутри сложной функциональной группы, между отдельными ее частями. В этих случаях говорят о мезомерном (промежуточном между двумя граничными формами) строении функциональной группы. Примером может служить нитрогруппа.

В азотной кислоте и ее органических производных — нитросоединениях азот формально пятивалентен. Однако с точки зрения электронной теории такая структура невозможна: при замене каждой черточки парой электронов оказалось бы, что в образовании связей участвовало десять электронов, в то время как устойчивой электронной группировкой для элементов малых периодов является октет — восемь электронов.

Чтобы понять современную формулу нитрогруппы, рассмотрим процесс окисления нитрозосоединений, имеющих формулу R — N = O. Атом трехвалентного азота здесь, как и в других соединениях (аммиак, амины), содержит свободную электронную пару. За счет этой электронной пары присоединяется атом кислорода, которому как раз недостает двух электронов для заполнения октета:

$$R{-}\underset{\cdot\cdot}{N}{=}O + \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}\!: \rightarrow R{-}\underset{:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:}{N}{=}O$$

В образовавшейся таким образом нитрогруппе между азотом и вновь присоединившимся кислородом образовалась ковалентная связь, осуществляемая парой электронов. Однако происхождение этой пары необычно: она предоставлена азотом, атом кислорода присоединился, так сказать, целиком «за чужой счет». Такую связь называют донорно-акцепторной или семиполярной: первое из названий отражает тот факт, что один из атомов (в данном случае атом азота) отдавал свои электроны — выступал в роли донора, другой атом (кислород) эти электроны принимал — был акцептором. Внимательное рассмотрение создавшегося распределения электронов показывает, что на азоте в результате образования такой связи возникает положительный заряд (азоту недостает одного электрона): это и отражено в названии семиполярная, т. е. полуполярная (англ. semi — наполовину). Новая связь как бы состоит из обычной ковалентной, дополненной ионной связью, т. е. действительно является полуполярной. Изображают ее обычно одним из двух приводимых способов:

$$R{-}\overset{\oplus}{N}\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\!/\ O \\ \searrow O^{\ominus}\end{matrix} \quad \text{или} \quad R{-}N\begin{matrix}/\!\!/ O \\ \rightarrow O\end{matrix}$$

Однако если считать, что строение нитрогруппы именно таково, то мы должны прийти к заключению, что в ней имеются два разных атома кислорода — один из них связан двойной, дру-

гой — семиполярной связью. Опыт же показывает, что в нитрогруппе оба атома кислорода связаны одинаково (в частности, на это указывают одинаковые междуатомные расстояния). Происходит это в результате того, что истинное строение нитрогруппы мезомерное, оно лежит между двумя граничными формулами:

$$R—N\begin{matrix}{}^{/\!\!/O}\\ {}_{\searrow O}\end{matrix} \longleftrightarrow R—N\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow\!\!\!\searrow O}\end{matrix}$$

Это строение можно выразить и одной формулой, обозначив в ней направление сдвига электронов изогнутыми стрелками или непосредственно изобразив промежуточное состояние пунктирными линиями:

R—N(=O)(—Ö:) *или* R—N(⋯O)(⋯O)

Встречая в формулах изогнутую стрелку, помните, что она означает мезомерный сдвиг электронной плотности, в отличие от прямой стрелки, символизирующей индукционный сдвиг электронов (и, конечно, употребляемой еще вместо знака равенства при написании химических реакций!).

Мезомерию необходимо учесть и при рассмотрении строения карбоксилат-аниона. Рассуждения, аналогичные проведенным для нитрогруппы, убеждают в том, что отрицательный заряд этого аниона не будет сосредоточен на одном из атомов кислорода (формула 1), а поделен между обоими атомами кислорода. Это можно выразить либо написанием двух граничных структур, соединенных двухсторонней стрелкой (формула 2), либо изобразив сдвиг электронов изогнутыми стрелками (формула 3), либо указав промежуточное состояние с помощью пунктира (формула 4):

$$\underset{1}{R—\overset{}{\underset{\overset{\|}{O}}{C}}—O^{\ominus}} \qquad \underset{2}{R—\underset{\overset{\|}{O}}{C}—O^{\ominus} \longleftrightarrow R—\underset{\overset{|}{O^{\ominus}}}{C}=O}$$

$$\underset{3}{R—\underset{\overset{\|}{O}}{C}—\ddot{\underset{..}{O}}:^{\ominus}} \qquad \underset{4}{R—C\begin{matrix}{}^{\cdots O^{-\frac{1}{2}}}\\ {}_{\cdots O^{-\frac{1}{2}}}\end{matrix}}$$

Структуры с «размазанными» зарядами (делокализованными электронами) энергетически выгодны: мезомерия карбоксилат-аниона должна рассматриваться поэтому как вторая причина склонности карбоксильной группы отщеплять свой водород в виде протона (первая причина — отрицательный индукционный эффект группы CO, рассматривалась на стр. 50).

Мезомерию не следует путать с таутомерией — явлением сосуществования двух (или вообще нескольких) изомерных форм одного и того же вещества, находящихся в равновесии друг с другом. Таутомерия проявляется, например, у моносахаридов, которые способны существовать в альдегидной и в циклической формах.

Весьма образно различие между мезомерией и таутомерией выразил Уэланд: «Мул — гибрид лошади и осла, но отсюда не следует, что часть мулов — лошади, а другая часть — ослы. Это не означает также, что каждый мул часть времени является лошадью, а остальное время — ослом. Мул — новый вид животного, не лошадь и не осел, а промежуточный тип между ними, обладающий в некоторой степени качествами осла и лошади. Аналогично, согласно теориям промежуточных стадий и мезомерии, молекула бензола имеет гибридную структуру, не идентичную ни с одной из структур Кекуле, а промежуточную между ними»[1].

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Понять сущность пространственных эффектов, наблюдающихся во многих органических соединениях, значительно проще, чем освоить отвлеченные представления о сдвигах электронной плотности. Пространственные эффекты часто проявляются просто в том, что какой-либо объемистый радикал закрывает подход к тому месту молекулы, где должна была бы произойти реакция: реагент не может туда проникнуть и реакция не идет.

Известно, например, что карбонильная группа альдегидов и кетонов способна вступать во многие химические реакции. Одна из них — замещение кислорода под действием неорганического соединения гидроксиламина с образованием *оксимов:*

$$\underset{\text{Ацетон}}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3} + NH_2-OH \rightarrow \underset{\text{Оксим ацетона}}{CH_3-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-CH_3} + H_2O$$

Если радикалы, соседствующие с карбонильной группой, имеют сильно разветвленный углеродный скелет, то они создают про-

---

[1] Дж. У. Уэланд. Теория резонанса и ее применение в органической химии. М., Изд-во «Иностранная литература», 1948, стр. 14.

странственные препятствия для подхода реагента — гидроксиламина, и образования оксима не происходит. Гексаметилацетон

$$\begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ CH_3- & C & -C- & C & -CH_3 \\ & | & \| & | & \\ & CH_3 & O & CH_3 & \end{array}$$

не реагирует с гидроксиламином и многими другими реагентами на карбонильную группу.

Хорошо известная реакция этерификации — образование сложных эфиров из карбоновых кислот и спиртов — идет легко только с первичными спиртами, в то время как более разветвленные вторичные спирты реагируют труднее, а третичные — совсем плохо. Так, если нагревать эквимолекулярные количества уксусной кислоты и этилового спирта, то в равновесной смеси будет содержаться около 66% уксусноэтилового эфира:

$$CH_3—COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3—COO—C_2H_5 + H_2O$$

Если в тех же условиях нагревать с уксусной кислотой третичный бутиловый спирт, то образуется всего несколько процентов эфира. Эти исследования, показывающие роль пространственного строения молекул в реакции образования сложных эфиров, выполнил еще в прошлом веке Н. А. Меншуткин. Его работы получили высокую оценку современников. Так, В. Оствальд говорил об исследованиях Н. А. Меншуткина, что они положили основу для «химической динамики» — той области химии, которую мы теперь называем химической кинетикой — учением о скоростях химических реакций.

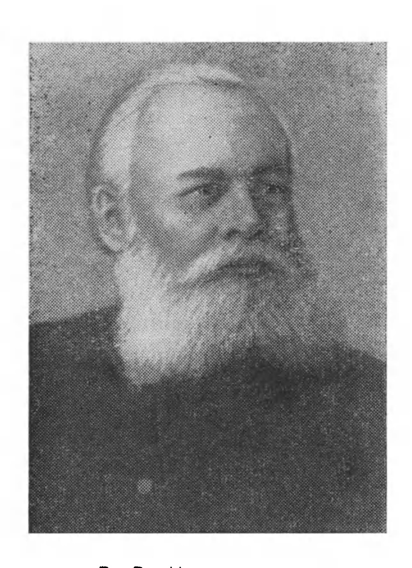
* * *

Сказанного в данной статье достаточно для того, чтобы сознательно оценивать свойства многих органических соединений. Для более глубокого ознакомления с современным состоянием вопроса о взаимном влиянии можно обратиться к дополнительной литературе.

А. Ф. Платэ

ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ МАРКОВНИКОВ

Правило В. В. Марковникова и то, что он первым обнаружил в нефти циклоалканы, известно каждому школьнику, изучающему органическую химию. А вот о жизни этого замечательного русского ученого, о его разносторонней деятельности известно далеко не всем.



В. В. Марковников (1838—1904)

В. В. Марковников родился 25 декабря 1837 г. в г. Княгинине Нижегородской губернии[1]. Десяти лет он поступил в Нижегородский александровский дворянский институт. Восемнадцати лет он был принят на камеральное отделение юридического факультета Казанского университета. Образование, которое получали «камералисты», было очень широким; В. В. Марковников, вспоминая студенческие годы, писал: «Чтобы понимать явления природы и управляющие ими законы, у меня есть химия и физика и достаточные сведения по естествознанию... камеральный факультет дал мне основы для изучения и понимания явлений в области экономической и промышленной»[2]. Следует отметить, что интерес к экономическим и промышленным вопросам проходит красной нитью как в его работах по химии, так и в его общественной жизни.

Химическая лаборатория Казанского университета имела в это время уже мировую известность. В 40-х годах XIX в. именно в ней Н. Н. Зинин открыл восстановление ароматических нитросоединений и на основе этого открытия зародилась и получила свое развитие анилинокрасочная промышленность. К. К. Клаус в платиновых отходах нашел новый элемент — рутений. После Н. Н. Зинина и К. К. Клауса химическую лабораторию в Казанском университете возглавлял А. М. Бутлеров. У него и обучался химии В. В. Марковников. О своем учителе он писал: «Я имел счастье пользоваться его личным домашним знакомством с первого года моего поступления в лабораторию, т. е. с третьего года моего студенчества[3]. Пример А. М. Бутлерова и его личное обаяние воодушевляюще действовали на его учеников. Поэтому не удивительно, что Марковников увлекся химией.

По окончании университета в 1860 г. В. В. Марковников был оставлен при университете; его первой научной работой была

---

[1] О детских годах и семье ученого известно очень мало, нельзя даже с полной уверенностью назвать дату и место его рождения. Некоторые авторы считают, что В. В. Марковников родился 22 декабря 1838 г. в деревне Черноречье близ Нижнего Новгорода (г. Горький). (Сост.)

[2] «Санкт-Петербургские ведомости», 6 (19) декабря 1901 г.

[3] Журнал Русского физико-химического общества, т. 19, 1887, прилож., стр. 70.

кандидатская диссертация «Об альдегидах и их отношении к алкоголям и кетонам». Теперь мы бы сказали, что это была его дипломная работа, но тогда кандидатами наук становились по окончании университета. В. В. Марковников приступил к педагогической работе; сперва он вел практические занятия, а в 1862 г. уже читал лекции, замещая А. М. Бутлерова. Следует вспомнить, что к 1861 г. относится доклад А. М. Бутлерова на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере, с которого ведет свое начало классическая теория строения органических веществ.

В. В. Марковников сдает экзамены и в 1864 г. защищает магистерскую диссертацию «Об изомерии органических соединений». Именно в это время А. М. Бутлеров усиленно работает над экспериментальной проверкой одного из основных положений своей теории, заключающегося в том, что химические свойства веществ определяются не только составом, но также и химическим строением. В эту работу включился и В. В. Марковников. Экспериментальным материалом его диссертации послужили исследования жирных кислот. Он впервые получил изомасляную кислоту и доказал, что она изомерна н. масляной, подробно исследовал окси- и броммасляные, а также окси- и бромвалериановые кислоты. Он внес ясность в эту область органической химии; в то время многие, в том числе и крупные химики, часто получали разными методами одну и ту же кислоту, но каждый считал, что он синтезировал какое-то новое вещество.

В 1865 г. Марковников был командирован за границу для подготовки к профессорской деятельности. Он слушал лекции крупных ученых, работал в различных лабораториях. Письма В. В. Марковникова, которые и сейчас читаются с огромным интересом, дают представление о его кипучей деятельности за границей, показывают, какое участие он принимал в становлении и пропаганде теории химического строения, насколько творчески участвовал в научной жизни тех химических лабораторий, в которых ему пришлось работать. Позднее он писал: «Уже в первый год по приезде в Германию я убедился, что казанская лаборатория в теоретическом отношении далеко опередила все лаборатории Германии, курсы же лекций были слишком элементарны» [1].

Во время этой поездки В. В. Марковников использовал все возможности, чтобы хорошо подготовиться к преподавательской деятельности, что сказалось весьма положительно, когда он возглавил кафедру химии в Казанском, а затем в Московском университетах.

В 1867 г. В. В. Марковников был назначен доцентом на кафедру химии Казанского университета. Он возобновил педагогическую деятельность и одновременно вел большую научную работу, направленную на дальнейшее развитие теории химического

[1] В. В. Марковников. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 830.

строения. В 1869 г. появилась одна из его важнейших обобщающих работ в этой области — докторская диссертация «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях». В ней содержатся выводы о зависимости между химическими свойствами и строением органических соединений. В диссертации сформулировано правило Марковникова, а также ряд других важных положений, которые вполне могли бы носить его имя.

На основании экспериментальных данных и анализа литературного материала В. В. Марковников пишет о взаимном влиянии непосредственно не связанных атомов и указывает, что это влияние ослабевает по мере удаления атомов друг от друга. Далее он выводит ряд правил, которые и в настоящее время сохранили свое значенис.

Хорошо известное правило Марковникова устанавливает порядок присоединения галогеноводородов (и других полярных молекул) к несимметрично построенным олефинам: галоген присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода. Смысл этого правила заключается в том, что галогеноводород атакует олефин электрофильно своим протоном, образуя неустойчивый карбкатион, к которому затем присоединяется анион галогена:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} \begin{cases} CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H_2 \ (1) \xrightarrow{Br^-} CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br \\ CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 \ (2) \xrightarrow{Br^-} CH_3{-}CHBr{-}CH_3 \end{cases}$$

Из двух возможных карбкатионов более устойчив катион 2 с положением заряда на втором атоме углерода, поэтому он образуется с меньшей энергией активации и быстрее, чем катион 1.

Эти же выводы действительны и при рассмотрении присоединения по двойной связи воды в кислой среде, HClO (положительной частью молекулы является Cl), бензола (реакция алкилирования) и др.

В 1869 г. после защиты докторской диссертации В. В. Марковников был избран экстраординарным профессором. Он и стал заведующим лабораторией, а в 1870 г. — ординарным профессором Казанского университета, в связи с избранием А. М. Бутлерова на кафедру органической химии Петербургского университета. Но неожиданно в 1871 г. он вместе с группой профессоров подал в отставку в знак протеста против действий попечителя Казанского учебного округа, несправедливо уволившего прогрессивного профессора П. Ф. Лесгафта.

Новороссийский университет пригласил В. В. Марковникова занять кафедру химии и возглавить химическую лабораторию.

Это предложение он принял, но в 1872 г. ректор Московского университета С. М. Соловьев предложил В. В. Марковникову заведовать химической лабораторией. В. В. Марковников согласился лишь после того, как получил от ректора заверение о строительстве нового лабораторного здания. В Московском университете В. В. Марковников проработал более 30 лет. Он создал школу московских химиков, из которой вышли такие выдающиеся ученые, как Н. Я. Демьянов, И. А. Каблуков, Н. М. Кижнер, М. И. Коновалов, В. Н. Оглоблин, Д. Н. Прянишников, А. Н. Реформатский, А. Е. Чичибабин и многие другие.

В Москве начался новый этап научной деятельности В. В. Марковникова — он занялся исследованием состава и химической природы кавказской нефти, выделением из нее углеводородов в возможно более индивидуальном состоянии и определением их строения. Начало этих исследований относится к апрелю 1880 г. Вспомним, что в это время еще не было бензиновых двигателей, что автомобили стали главными потребителями нефтяных продуктов лишь в начале XX в. Основным продуктом, который тогда получали из нефти, был осветительный керосин, и только с 1876 г. из русской нефти стали получать смазочные масла, обладавшие ценными свойствами. Никто еще не думал о вторичных методах нефтепереработки, вопросе столь актуальном в наши дни, не было даже намека на использование углеводородов в качестве химического сырья. Однако уже тогда нефтяная промышленность ставила перед учеными задачи, связанные с расширением и усовершенствованием нефтепереработки.

Следует отметить, что В. В. Марковников был весьма далек от того, чтобы в своих работах по химии нефти преследовать только утилитарные цели. Он знал, что существует тесная зависимость между знанием строения углеводородов нефти и рациональными путями ее использования.

В 1883 г. В. В. Марковников и В. Н. Оглоблин опубликовали работу «Исследование кавказской нефти». Примерно к этому же времени относится исследование Ф. Ф. Бейльштейна и А. А. Курбатова об ароматических углеводородах нефти, в котором была высказана мысль о том, что в нефти содержатся также гексагидроароматические углеводороды. Однако только после долгих и трудных поисков В. В. Марковникова и В. Н. Оглоблина, ставших теперь классическими, было доказано наличие в нефти циклоалканов — гомологов циклопентана и циклогексана, которые В. В. Марковников назвал нафтенами. Он впервые объединил циклоалканы нефти, получаемые из них непредельные циклические углеводороды, циклические карбоновые кислоты (нафтеновые или нефтяные кислоты) и терпены. Эта классификация сохранилась до наших дней.

При исследовании нефти были использованы известные в то время немногочисленные физические методы — определение плотности, ее изменения в зависимости от температуры кипения

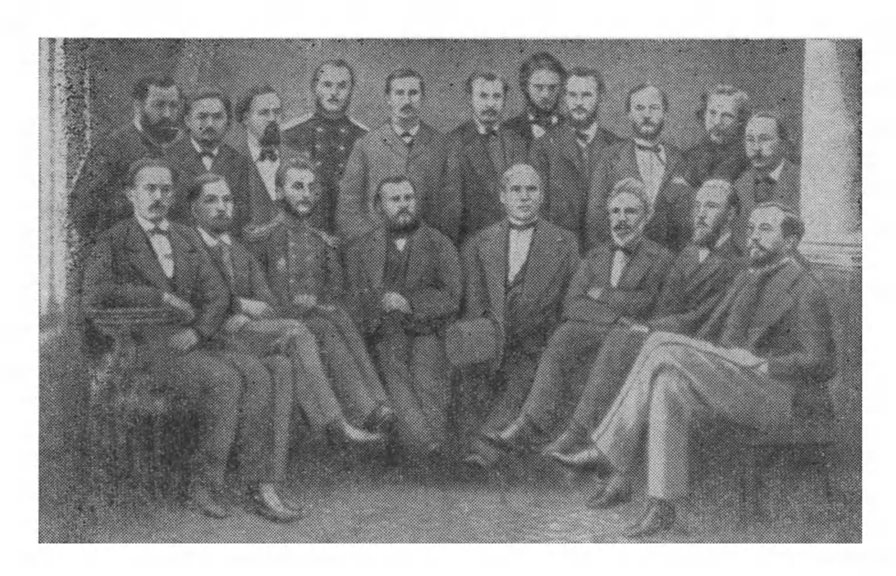
нефтяных фракций, коэффициенты преломления; было установлено, что большинство нафтенов обладает весьма низкими температурами плавления. Интересно отметить, что В. В. Марковников одним из первых показал, что изучение температуры замерзания может служить превосходным указателем однородности и чистоты вещества. Было установлено также, что бензол образует со многими углеводородами азеотропные (неразделимые перегонкой) смеси; изучена растворимость в нефти газов, показано, что углеводороды гигроскопичны. Однако основными методами исследования углеводородов нефти были для В. В. Марковникова и его сотрудников методы химические. С их помощью было доказано наличие в нефти ряда индивидуальных нафтенов, в том числе циклопентана, метилциклопентана, циклогексана, его ближайших гомологов, многих алифатических и ароматических углеводородов. Был выяснен механизм присоединения серной кислоты к олефинам, т. е. фактически установлен механизм сернокислотной очистки нефтяных фракций, изучено действие хлора и брома на нафтены. Особенно плодотворно было использовано нитрование предельных углеводородов разбавленной азотной кислотой: *реакция Коновалова,* открытая и разработанная в лаборатории В. В. Марковникова.

Характерной особенностью работ В. В. Марковникова в области химии нефти было то, что он выделял из нефти узкие погоны, каждый из которых содержал преимущественно один какой-либо углеводород, использовал этот нефтяной углеводород для получения из него индивидуальных химических производных и одновременно проводил встречные синтезы тех же углеводородов, исходя из соединений известного строения.

Значение работ В. В. Марковникова по изучению нефти было высоко оценено уже его современниками: за эти работы Первый международный нефтяной конгресс в Париже присудил ему в 1900 г. золотую медаль.

Тесно связаны с этими исследованиями и другие его работы в области химии алициклических соединений. В 1879 г. В. В. Марковниковым и Г. А. Крестовниковым была получена циклобутандикарбоновая-1,3 кислота — первое соединение, содержащее четырехчленный цикл. Им были получены также соединения с семи- и восьмичленными циклами. Эти работы окончательно опровергли господствовавшие в 70-х годах взгляды на то, что карбоциклические соединения могут содержать ядра только из шести атомов углерода.

Говоря о научной работе В. В. Марковникова, совершенно необходимо отметить и его общественную деятельность. Свой гражданский долг он видел в упорной борьбе за развитие науки и промышленности в России, за их тесный союз. Эту точку зрения он особенно ярко изложил в речи «Современная химия и русская химическая промышленность», составленной в 1879 г. «Никакое знание в стране не может прогрессировать, а, напротив,



Группа членов химической секции Первого съезда русских естествоиспытателей, вынесшая постановление о необходимости объединения химиков России в химическое общество (Петербург, 1868 г.). Сидят (в центре) В. В. Марковников и А. А. Воскресенский. Стоят (второй справа) Д. И. Менделеев (шестой и седьмой), Н. А. Меншуткин и А. П. Бородин.

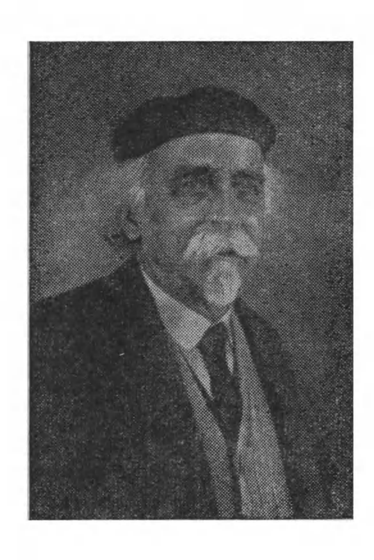
будет постоянно оставаться предметом роскоши, если не будет находить себе применения в жизни народа» [1]. В то же время он считал, что «высокий уровень развития химической промышленности возможен только при непременном условии ее тесного общения с наукой» [2]. Насколько современно звучат эти слова, высказанные около ста лет тому назад!

Всю свою жизнь В. В. Марковников посвятил осуществлению этих идей. Он боролся за химизацию и прогресс нефтяной промышленности, активно участвовал в работе Русского технического общества, в 1868 г. был одним из учредителей Русского химического общества, а с 1884 г. в течение 18 лет был председателем физико-химической комиссии (реорганизованной позднее в Отделение химии) Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии. Это отделение было как бы московским филиалом Русского физико-химического общества. Он был активным участником съездов русских естествоиспытателей и врачей, на которых выступал с докладами.

Любимым изречением В. В. Марковникова были перефразированные слова Некрасова: «Ученым можешь ты не быть, а гражданином быть обязан». Во время русско-турецкой войны

[1] В. В. Марковников. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 650.

[2] Там же, стр. 651.



Н. Д. Зелинский
(1861—1953)

1877—1878 гг. он развил исключительно интенсивную деятельность по организации санитарной помощи действующей армии. Был командирован в Румынию и за Дунай для организации дела дезинфекции. Является соавтором труда «Чума в России» и автором «Практического руководства по дезинфекции». Боролся за признание действительных заслуг русских ученых. Первым выступил в защиту приоритета А. М. Бутлерова в создании теории химического строения.

В. В. Марковников неоднократно выступал против реакционных, антидемократических мероприятий царского правительства по отношению к университетам. Это отразилось и на выборы его в члены-корреспонденты Академии наук. В 1883 г. В. В. Марковников не был избран член-корреспондентом Петербургской академии наук. Напомним, что немного ранее, в 1880 г., член-корреспондент Д. И. Менделеев не был избран действительным членом той же академии. Обоих ученых выдвигал А. М. Бутлеров.

В 1890 г. Марковников «выслужил 30 лет по учебной части Министерства народного просвещения» и по положению должен был уйти в отставку. В 1893 г. заведовать кафедрой химии был приглашен 32-летний профессор Н. Д. Зелинский.

Однако после ухода в отставку работу в Московском университете В. В. Марковников не прекратил: после 1893 г. часть лаборатории органической химии была оставлена за ним, и он заведовал этим отделением до конца своей жизни.

В 1901 г. химическая общественность Москвы праздновала 40-летие научной и учебной деятельности В. В. Марковникова, и этот юбилей вылился в большое торжество. В своем приветствии Марковникову К. А. Тимирязев сказал: «С вами свет и жизнь проникли в это мертвое царство... и Московский университет, благодаря вашему упорному, настойчивому труду, получил настоящую европейскую лабораторию... Ведь не случайность, что за одинаковый период времени до вас из этой лаборатории вышли *два* научных труда, а при вас почти *двести*...» [1]

После своего юбилея В. В. Марковников жил недолго: 29 января 1904 г. на 66-м году жизни смерть неожиданно оборвала его кипучую деятельность.

---

[1] Журнал Русского физико-химического общества, т. 33, 1901, стр. 2, 176.

В. В. Марковников может служить примером ученого, педагога, патриота, общественного деятеля, жизнь его достойна подражания, им гордится наша страна.

Л. И. Беленький,
Я. Л. Гольдфарб

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Когда мы задумываемся над значением органических соединений, поражает не столько широта их распространения, сколько то поистине неисчислимое богатство видов органических молекул, которое нам уже известно, и те неисчерпаемые возможности, которыми располагают природа и человек для получения новых веществ. Что же лежит в основе этого многообразия? Прежде всего способность атомов углерода образовывать друг с другом и с атомами других элементов цепи различной длины. Но различия в составе и величине молекул являются лишь одной из причин того, что сейчас науке известны миллионы органических соединений и их количество неуклонно растет. Другим источником необычайного многообразия органических соединений является возможность существования изомеров — веществ, молекулы которых имеют одинаковый состав и молекулярную массу, но отличаются строением. Изменение последовательности соединения атомов в молекулах, состоящих только из двух типов атомов — углерода и водорода, приводит к новым веществам, число которых очень быстро растет с увеличением числа атомов (табл. 1).

Конечно, человеку удалось обнаружить в природе или синтезировать в лаборатории лишь ничтожную долю подобных изомерных углеводородов. Оно и понятно. Уже число изомеров, соответствующих составу $C_{25}H_{52}$, раз в десять больше числа известных в настоящее время органических соединений. А ведь органическая химия как наука существует более 150 лет. Количество изомеров, как легко понять, возрастает с усложнением состава вещества. В частности, при замене в молекуле углеводорода одного атома водорода, например, на хлор изомеры появляются уже в случае производного пропана: $CH_3CH_2CH_2Cl$ и $CH_3CHClCH_3$. Для дихлорпроизводных углеводородов изомеры существуют начиная уже с дихлорэтана: CH_2ClCH_2Cl и CH_3CHCl_2. Исчерпывается ли существованием изомеров, отличающихся лишь порядком соединения атомов, весь мир органических веществ? Читатель сможет получить ответ на этот вопрос, обратившись к истории возникновения пространственных представлений в рамках теории строения органических соединений.

Эта теория, основные положения которой были сформулированы А. М. Бутлеровым в 1861 г., рассматривала строение орга-

Таблица 1

Число возможных изомеров предельных алифатических углеводородов C_nH_{2n+2}

Состав углеводородов	Число возможных изомеров	Состав углеводородов	Число возможных изомеров
CH_4	1	$C_{11}H_{24}$	159
C_2H_6	1	$C_{12}H_{26}$	355
C_3H_8	1	$C_{13}H_{28}$	802
C_4H_{10}	2	$C_{14}H_{30}$	1 858
C_5H_{12}	3	$C_{15}H_{32}$	4 347
C_6H_{14}	5	....	....
C_7H_{16}	9	$C_{20}H_{42}$	366 319
C_8H_{18}	18	$C_{25}H_{52}$	36 797 588
C_9H_{20}	35	$C_{30}H_{62}$	4 111 846 763
$C_{10}H_{22}$	75	$C_{40}H_{82}$	62 491 178 805 831

нических соединений прежде всего как последовательность связи атомов в молекуле. Вопрос о расположении атомов в пространстве в то время еще не обсуждался. Это не было случайностью. Вплоть до начала XX столетия наука не располагала еще физическими методами доказательства реального существования атомов и тем более их пространственного расположения. Однако уже с 70-х годов XIX в. в химии развивались представления о пространственном расположении атомов в молекулах, которые значительно позднее были блестяще подтверждены физическими исследованиями.

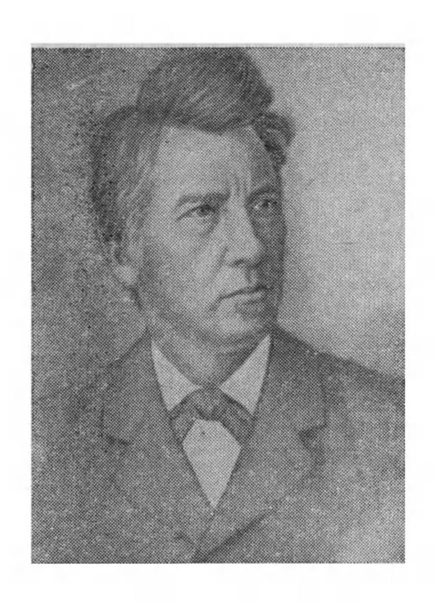
Появление пространственных представлений в органической химии было связано с тем, что теория строения в ее первоначальном виде не могла объяснить некоторых случаев изомерии. Речь идет об оптических изомерах — соединениях, строение которых выражалось одной и той же формулой, причем все химические свойства таких соединений полностью совпадали. Они не различались и по физическим свойствам, кроме одного — способности вращать плоскость поляризованного света в ту или другую сторону. Обыкновенный свет, как известно, можно представить себе в виде волн, колеблющихся в различных плоскостях, перпендикулярных к направлению луча. Некоторые минералы, например исландский шпат (прозрачная разновидность кальцита $CaCO_3$), обладают способностью пропускать световые колебания, находящиеся только в определенной плоскости. Свет, прошедший через такой кристалл или специально приготовленную призму (поляризатор), называется плоскополяризованным. Как было установлено в начале XIX в., многие кристаллы, например кварц, а также

некоторые органические вещества в жидком состоянии или в растворах способны вращать плоскость поляризованного света. Это явление, которое часто называют оптической активностью или оптическим вращением, легко обнаружить, помещая на пути света, прошедшего через поляризатор и раствор исследуемого вещества, вторую призму-анализатор, пропускающую так же, как поляризатор, колебания, лежащие в одной плоскости. В таком случае угол, на который нужно повернуть анализатор, чтобы получить такую же интенсивность света, как при прохождении через растворитель в отсутствие оптически активного вещества, равен углу оптического вращения. Наиболее ярким примером оптически активного органического соединения может служить винная кислота, изученная в середине прошлого столетия Л. Пастером. Природная винная кислота вращает плоскость поляризации вправо и обозначается как *d*-винная кислота (от латинского dextro — правый). При длительном нагревании *d*-винная кислота утрачивает свою оптическую активность, превращаясь в смесь право- и левовращающей кислот. Из этой смеси Л. Пастеру удалось выделить левовращающую *l*-винную кислоту (от латинского laevo — левый). Обе кислоты имеют одинаковую структурную формулу:

$$\begin{array}{l} HOOC-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH \end{array},$$

однако не могло быть сомнений в том, что это два различных соединения.

Важно отметить, что живой организм по-разному реагирует на соединения, отличающиеся лишь своей вращательной способностью. В 1857 г. Л. Пастер впервые установил, что плесневый грибок Penicillum glaucum потребляет *d*-винную кислоту, оставляя нетронутой левовращающую форму. Он высказал предположение о том, что физиологическая активность подобных изомеров зависит от расположения в пространстве атомов. Это открытие явилось началом целого ряда исследований, посвященных вопросу о связи между физиологической активностью и пространственной конфигурацией химических соединений. Можно привести еще много примеров различного действия оптических изомеров на организм. Например, *l*-адреналин интенсивно повышает кровяное давление, а его *d*-изомер совершенно лишен такой способности. Природные *l*-аминокислоты безвкусные или горькие, а представители *d*-ряда сладкие. *l*-аскорбиновая кислота обладает антицинготными свойствами, тогда как ее *d*-изомер неактивен. Неодинаковое отношение живого организма к оптическим антиподам несомненно связано с тем обстоятельством, что основные вещества, из которых построено все живое, например белки, сами по себе являются асимметричными.



Вант-Гофф
(1852—1911)

А. М. Бутлеров писал: «Факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги для науки, от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем»[1]. Действительно, изучение случаев изомерии, казавшихся необъяснимыми, привело к возникновению стереохимии — учения о пространственном строении молекул, которое, в свою очередь, обогатило теорию строения новым содержанием. Основы стереохимической теории были заложены в 1874 г., когда два малоизвестных химика — голландец Вант-Гофф и француз Ле Бель — одновременно и независимо друг от друга опубликовали свои работы, в которых рассматривалось пространственное расположение атомов в молекулах органических соединений. Молодые ученые (Вант-Гоффу было всего 22 года, а Ле Белю — 27) исходили из различных предпосылок, но пришли к одинаковым выводам. Эти выводы были настолько неожиданными, а фактов, на которые опирались авторы, было еще так мало, что большинство химиков отнеслись к новой гипотезе с недоверием, считая ее ни на чем не основанной фантазией. Так, Г. Кольбе встретил появление работы Вант-Гоффа следующим своеобразным «приветствием», поражающим своей резкостью и нетерпимостью: «Как видно, д-р Я. Г. Вант-Гофф, служащий Утрехтской ветеринарной школы, не находит никакого вкуса к точному химическому исследованию. Он считает более удобным оседлать Пегаса (заимствованного, очевидно, в ветеринарной школе) и объявить в своей «Химии в пространстве» о том, как представляются ему, взобравшемуся благодаря смелому полету на химический Парнас, атомы расположенными во вселенной». Кольбе считал излишним подробно разбирать работу Вант-Гоффа, «так как в ней игра фантазии совершенно лишена реальной основы и непонятна для трезвого исследователя»[2]. Однако прошло всего лишь 10 лет, и теория Вант-Гоффа и Ле Беля стала общепринятой, так как она блестя-

[1] А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 425.

[2] Цит. по кн.: Э. Гьельт. История органической химии с древнейших времен до настоящего времени. Харьков — Киев, Гос. НТИ Украины, 1937, стр. 210.

ще подтверждалась фактами, которых с каждым годов накапливалось все больше и больше.

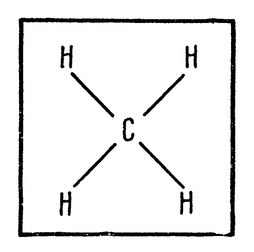
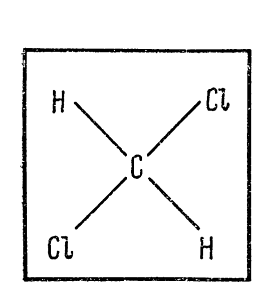
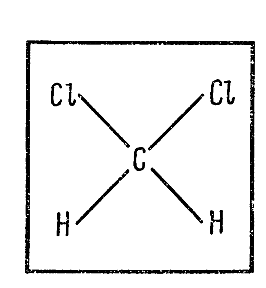


Рис. 14. Плоскостная модель метана.

Как же можно себе представить расположение атомов в молекуле? Рассмотрим простейший насыщенный углеводород — метан. Все его свойства свидетельствуют о равноценности четырех С — Н связей. Естественно предположить, что и расположение в пространстве четырех атомов водорода должно быть одинаковым. Каково же оно? Можно представить себе, что все атомы в молекуле метана лежат в одной плоскости и четыре равноценные связи С—Н образуют между собой прямые углы. Тогда атом углерода можно изобразить находящимся в центре квадрата, в четырех углах которого располагаются атомы водорода (рис. 14). В таком предположении нет ничего противоестественного. Однако, как показывает опыт, у насыщенного атома углерода плоское расположение заместителей невозможно. В самом деле, если бы атом углерода и четыре атома, связанные с ним, располагались в одной плоскости, то существовали бы два изомерных соединения состава CH_2Cl_2 (рис. 15). Чтобы убедиться, что подобные две плоские молекулы неодинаковы, попробуйте их совместить, т. е. наложить так, чтобы они совпадали всеми своими точками (атомами). Эта попытка окажется безрезультатной. Поскольку в действительности существует лишь одно вещество состава CH_2Cl_2, напрашивается вывод, что молекула этого соединения не является плоской. Напротив, вполне согласуется с опытом другое представление о молекулах метана и его производных, именно то, которое выдвинул Вант-Гофф. Он предположил, что заместители располагаются вокруг атома углерода в пространстве и притом совершенно симметрично. Такую пространственную ориентацию легко себе представить, поместив четыре заместителя в вершины тетраэдра, в





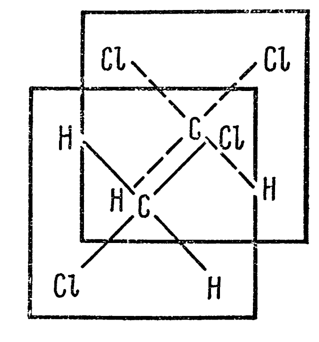


Рис. 15 Гипотетические изомеры дихлорметана (плоскостная модель).

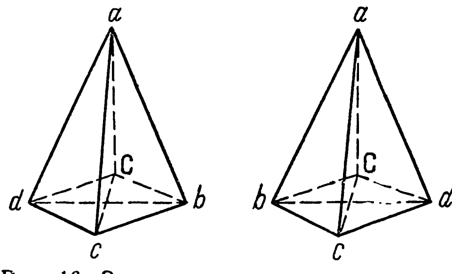


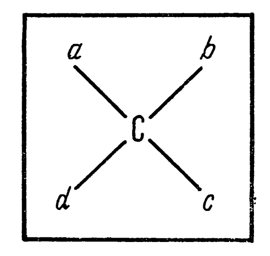
Рис. 16. Зеркальные изомеры четырехзамещенного метана.

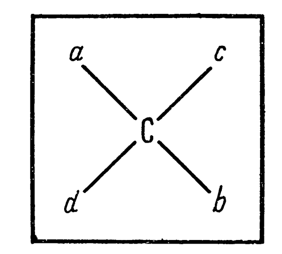
центре которого находится атом углерода (рис. 16). При подобном расположении атомов изомерия возможна лишь тогда, когда все четыре заместителя разные. Для этого случая можно построить только две модели, соответствующие двум изомерам, которые относятся как предмет к его зеркальному отражению и никаким образом не могут быть совмещены. Именно такого рода особенность характерна для строения известных ко времени создания стереохимической гипотезы оптических изомеров — в молекулах этих соединений имеются асимметрические атомы углерода, т. е. атомы, связанные с четырьмя разными заместителями. Например, в молекуле винной кислоты два таких атома, они отмечены звездочками:

$$\mathrm{HOOC{-}\overset{*}{C}H(OH){-}\overset{*}{C}H(OH){-}COOH}$$

Утверждение, что предмет не совпадает со своим заркальным отражением, на первый взгляд может показаться странным. Ведь говорим же мы: «Точно как в зеркале!» Однако зеркало повторяет все линии предмета своеобразно: то, что было правым, становится левым. Поэтому, если предмет несимметричен, если его правая сторона не совпадает с левой, а верхняя часть с нижней, он никогда не будет совпадать со своим изображением. Например, правая рука в зеркале кажется левой. Такие свойства характерны и для тетраэдрической модели четырехзамещенного метана с четырьмя различными заместителями. Если же принять, что в молекулах типа Cabcd, имеющих четыре различных заместителя при атоме углерода, все атомы лежат в одной плоскости, то должны были бы существовать три формы таких молекул и, следовательно, три изомерных соединения (рис. 17). Однако хорошо известно, что реально существуют лишь два изомера формулы Cabcd, или, как принято говорить, две конфигурации, условно называемые правой и левой. Этому факту удовлетворяет тетраэдрическое расположение атомов.

Тетраэдрическую модель атома углерода можно наглядно представить, изобразив заместители (атомы или радикалы) в виде шариков, соединенных проволочками с центральным шариком — атомом углерода. Углы между проволочками должны быть





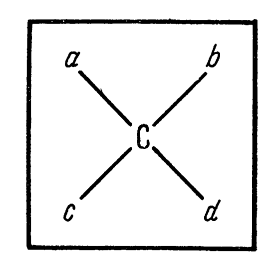


Рис. 17. Гипотетические изомеры четырехзамещенного метана Cabcd (плоскостная модель).

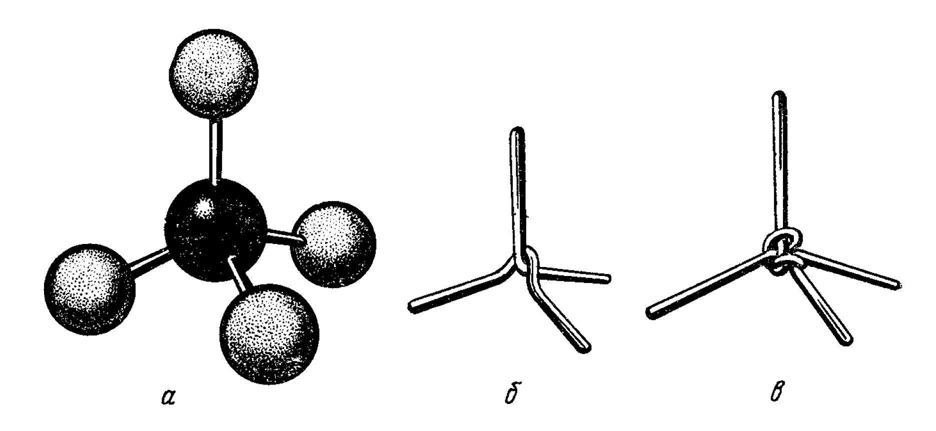


Рис. 18. Скелетные модели метана:
а — шаростержневая, *б* — по Дрейдингу, *в* — по Алашеву.

одинаковы и равны 109°28′. Подобные модели, называемые моделями Кекуле — Вант-Гоффа, давно уже используются при рассмотрении вопросов пространственного расположения атомов в молекулах органических соединений (рис. 18). В настоящее время широко применяются более компактные модели Дрейдинга, построенные из стержней и трубочек, длины которых пропорциональны длинам соответствующих связей; в этих моделях атомы не изображаются шариками, а предполагается, что центры их находятся в узлах (для многовалентных элементов, например углерода) или на концах трубочек (стержней, для одновалентных, в частности водорода). Модели подобного типа нетрудно сделать самим из медной проволоки и пластиковых трубочек [1].

---

[1] Подробнее об этом см. в статье Ф. Д. Алашева «Молекулы у нас дома, или рассказ о том, как искусство вязать морские узлы служит науке» в журн. «Химия и жизнь», 1972, № 3, стр. 78.

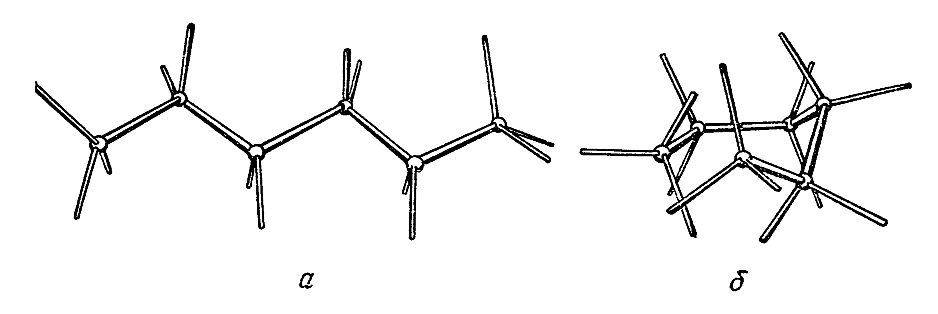


Рис. 19. Модели гексана: *а* — вытянутая, *б* — свернутая.

Аналогичным образом могут быть построены модели разнообразных производных углеводородов, включающих гетероатомы.

Если построить модель какого-либо углеводорода с прямой цепью атомов углерода, то окажется, что эта цепь вовсе не прямая, а зигзагообразная, поскольку углы между углерод — углеродными связями равны не 180°, а 109°28′. При этом углеродная цепь может принимать самые разнообразные формы, например вытянутую или свернутую (рис. 19). Оба рисунка изображают различные формы одного и того же углеводорода с прямой (нормальной) цепью атомов углерода. Поэтому понятию «прямая цепь» противопоставляется не «изогнутая», а «разветвленная цепь».

В случае циклических соединений имеются две возможности. Атомы углерода, входящие в цикл, могут лежать либо в одной плоскости, либо в разных. В трехчленном цикле атомы углерода заведомо лежат в одной плоскости, так как через три точки в любом случае можно провести плоскость. Почти плоскими являются молекулы с четырех- и пятичленными циклами, при этом имеются в виду, конечно, лишь атомы, составляющие скелет — цикл, заместители, естественно, лежат вне плоскости цикла (рис. 20). В шестичленных и высших циклах атомы расположены по-иному. Для циклогексана (рис. 21), например, возможны две формы — кресловидная и ваннообразная. Сейчас точно известно, что циклогексан и многие его производные существуют преимущественно в форме *а*.

Более верное представление о форме молекул можно получить, рассматривая так называемые модели Стюарта, построенные с учетом углов между направлениями связей (валентных углов), межатомных расстояний и размеров атомов. Прежде чем перейти к описанию таких моделей, попытаемся уяснить себе, что понимается под размером атома. Атом состоит из положительно заряженного ядра, окруженного отрицательно заряженными

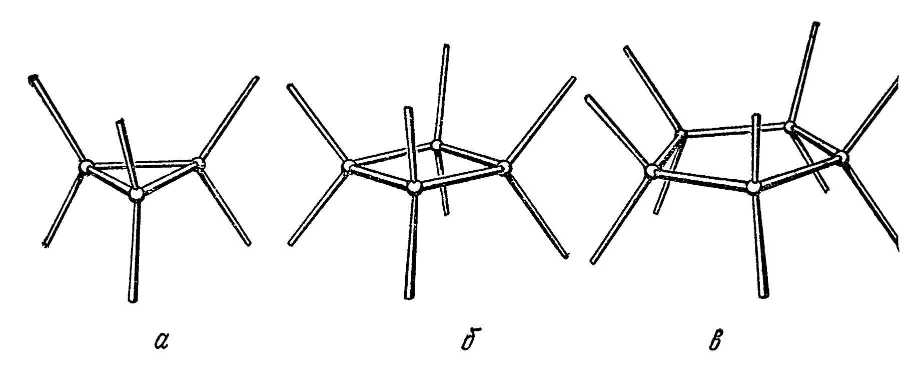


Рис. 20. Модели циклических углеводородов с 3(*а*), 4(*б*), 5(*в*) атомами в цикле.

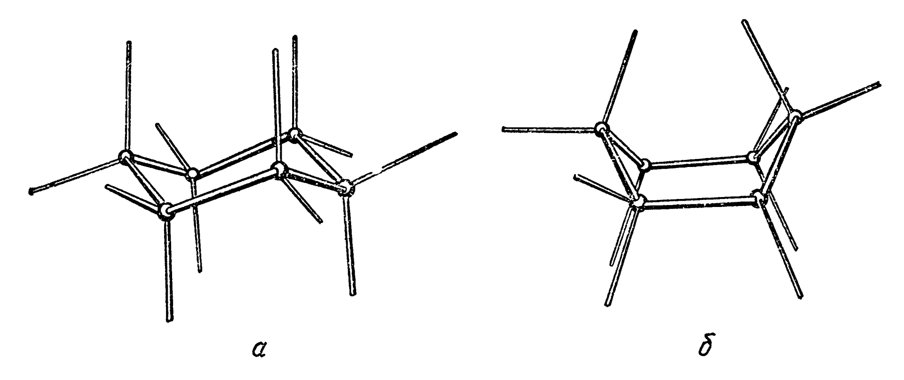


Рис. 21. Модели циклогексана:
а — форма «кресла», *б* — форма «ванны».

электронами. Если сближать два атома, то на некотором расстоянии между ними начнет проявляться взаимное отталкивание. Если все же преодолеть это отталкивание каким-либо внешним воздействием, например увеличив кинетическую энергию атомов простым повышением температуры, то произойдет взаимное перекрывание электронных облаков. Размер атома может быть определен по минимальному расстоянию, на которое могут сблизиться два атома без образования связи между ними. Такому расстоянию соответствует равновесие сил отталкивания и притяжения, действующих между двумя атомами. Если для двух одинаковых атомов, например атомов хлора, такое равновесное расстояние между их ядрами равно d, то такие атомы можно представить в виде шаров с радиусами $r_{эфф.} = d/2$ (рис. 22). Величину $r_{эфф.}$ называют эффективным радиусом или радиусом действия. Расстояние между двумя атомами, соединенными химической связью, как мы уже говорили, будет меньше, чем между несвязанными

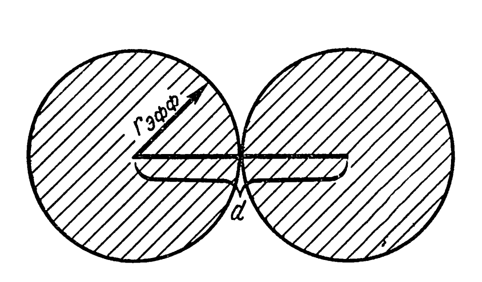


Рис. 22. «Эффективный» радиус атомов.

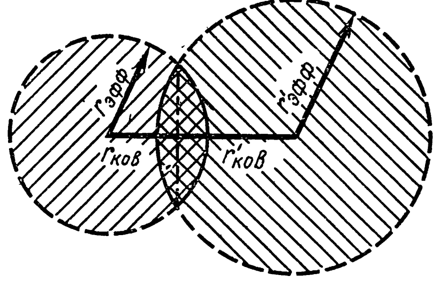


Рис. 23. Взаимное перекрывание сфер двух атомов, соединенных химической связью.

атомами, иными словами, сферы двух атомов взаимно перекрываются (рис. 23). Половина расстояния между двумя одинаковыми химически связанными атомами называется ковалентным радиусом ($r_{ков.}$). Ковалентные радиусы постоянные в разных соединениях, которые может образовать данный химический элемент (имеются в виду, конечно, одинаковые валентные состояния элемента). Таким образом, зная величины $r_{ков.}$ для различных атомов, можно путем их сложения получить значения межатомных расстояний для любой пары связанных атомов.

Г. Стюарт в 1934 г. предложил изготовлять модели атомов из шаров, радиус которых пропорционален $r_{эфф}$. Чтобы отразить взаимное проникновение электронных оболочек при образовании связи, с шаров срезаются сегменты так, что расстояние от центра шара до среза пропорционально $r_{ков.}$ (рис. 24). Если теперь соединить два шара по плоскостям среза, то расстояние между центрами шаров будет пропорционально межатомному расстоянию. Для многовалентных атомов делается не один, а два или более срезов под углами, равными валентным углам, характерным для данного типа атомов. Эти углы измеряются между перпендикулярами, опущенными из центра шара на плоскости среза. Естественно, угол между плоскостями равен не валентному, а дополнительному углу ($180° - \alpha$, где α — валентный угол). Размеры атомов чрезвычайно малы. Чтобы сделать модели удобными и наглядными, все линейные размеры в них увеличивают по сравнению с размерами атомов в 150 млн. раз (1 Å соответствует на модели 1,5 *см*).

Модели по Стюарту (рис. 25 и следующие) не представляют собой, конечно, точных увеличенных копий реальных атомов и молекул, но достаточно верно отражают картину заполнения пространства в молекуле и различные формы, которые она может принимать. Например, молекула насыщенного углеводорода триаконтана (рис. 26) может принять вид длинной цепочки, но это далеко не единственная возможная форма, или конформация,

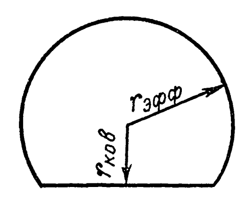


Рис. 24. Принцип построения моделей Стюарта.

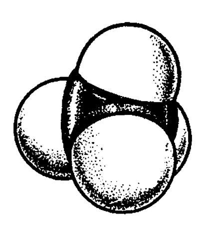
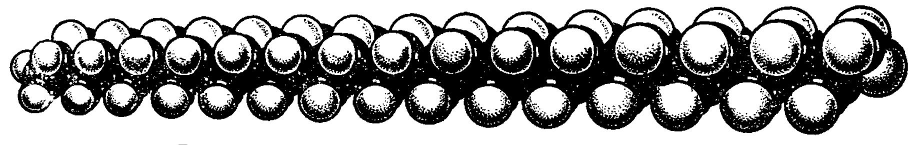
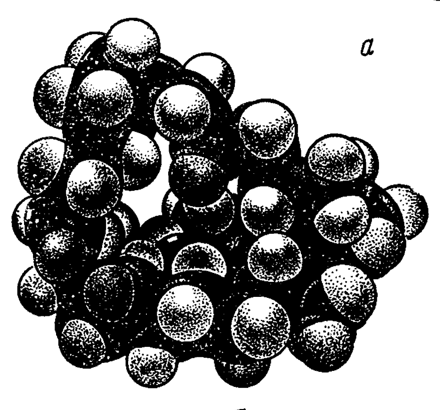


Рис. 25. Модель метана (по Стюарту).



а



б

Рис. 26. Модель триаконтана (по Стюарту): *а* — вытянутая, *б* — свернутая.

Рис. 27. Модель ацетилена (по Стюарту).

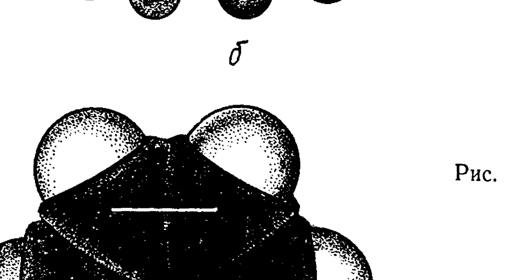


Рис. 28. Модель бензола (по Стюарту).

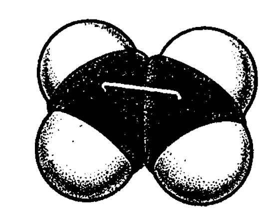


Рис. 29. Модель этилена (по Стюарту).

молекулы триаконтана. При тепловом движении из-за беспорядочных столкновений сохранение вытянутой конформации маловероятно, и молекулы принимают свернутые конформации.

В рассмотренных случаях атомы имеют более или менее сложное расположение в пространстве, но бывают и молекулы с очень простым расположением атомов, например линейные молекулы ацетилена (рис. 27). Все углерод — углеродные связи в бензоле одинаковы, и молекула его имеет форму правильного шестиугольника (рис. 28). Плоскими являются также молекулы этилена (рис. 29) и его замещенных. Напомним, что такое расположение в случае двузамещенных этиленов приводит к возможности существования двух изомеров особого типа, молекулы которых имеют одинаковую последовательность связей, но различную конфигурацию. Подобные изомеры действительно были обнаружены и получили название геометрических изомеров. Это вполне устойчивые соединения, отличающиеся по физическим и химическим свойствам.

Классическим примером геометрических изомеров являются 1,2-этилендикарбоновые кислоты — фумаровая и малеиновая. В первой из них две карбоксильные группы расположены по разные стороны двойной связи C=C (*транс*-конфигурация), во второй по одну сторону (*цис*-конфигурация).

HOOC—CH=CH—COOH (транс), фумаровая кислота

HOOC—CH=CH—COOH (цис), малеиновая кислота → малеиновый ангидрид (CO—O—CO, цикл)

фумаровая кислота | малеиновая кислота | малеиновый ангидрид

Наиболее яркое различие в химических свойствах, позволяющее к тому же установить конфигурацию каждой из кислот, проявляется в способности к отщеплению воды. В отличие от фумаровой кислоты малеиновая легко дегидратируется, превращаясь в циклический малеиновый ангидрид.

Геометрическая изомерия возможна не только для этиленовых, но и для насыщенных циклических соединений. Действительно, если представить цикл в виде плоскости и принять во внимание, что атомы водорода или радикалы не лежат в той же плоскости, то можно предвидеть для двузамещенного циклического соединения возможность существования двух изомеров (рис. 30) с расположением радикалов по одну сторону от плоскости (*цис*-изомер) и по разные стороны (*транс*-изомер). В качестве примера геометрических изомеров можно привести молекулы *цис*- и *транс*-1,3-дихлорциклопентанов (цветн. табл. I).

Мы познакомились с двумя типами пространственной изомерии: оптической (зеркальной) и геометрической. Ограничивается ли ими все многообразие способов пространственного расположения молекул? Не могут ли, например, существовать зеркальные изомеры без асимметрических атомов, т. е. атомов, соединенных с четырьмя различными заместителями? Оказывается, что такие изомеры действительно существуют и сейчас известно немало примеров соединений без асимметрических атомов, несовпадающих со своим зеркальным отражением.

Может возникнуть и такой вопрос: не существуют ли геометрические изомеры и в случае насыщенных соединений жирного ряда, в которых атомы связаны простыми связями, например для 1,2-дихлорэтана (рис. 31)? Иными словами, не может ли поворот вокруг простой связи каким-то образом фиксироваться так, чтобы получающиеся при этом различные конформации молекулы не превращались одна в другую? Мы еще раньше косвенно ответили на этот вопрос отрицательно, подчеркивая, что вытянутые и свернутые формы углеводородной молекулы, а также формы «кресла» и «ванны» в случае циклогексана являются различными формами одной и той же молекулы. Действительно, изомеры рассматриваемого типа для насыщенных соединений никогда не были вы-

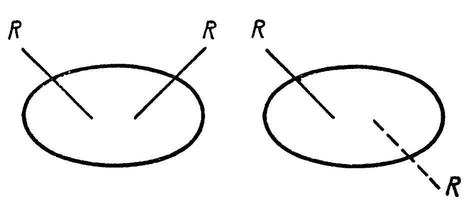


Рис. 30. Схематическое изображение геометрических изомеров двузамещенного циклического соединения.

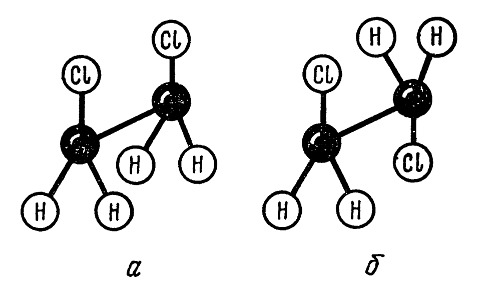


Рис. 31. Поворотные изомеры 1,2-дихлорэтана:
а — цисоидная конформация, *б* — трансоидная конформация.

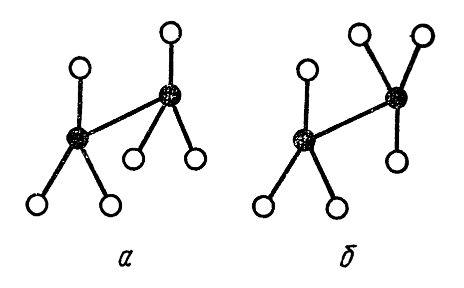


Рис. 32. Заслоненная (*а*) и повернутая (*б*) конформации этана.

делены. До недавнего времени это объясняли возможностью непрерывного свободного, т. е. не требующего затраты энергии, вращения вокруг простой связи; для дихлорэтана это связь, соединяющая атомы углерода. Такое вращение должно происходить с огромной скоростью — 1 оборот за 10^{-10} *сек*. Однако детальное исследование с применением современных физических методов показало, что вполне свободного вращения не существует даже в простейшей молекуле этана. При повороте одной метильной группы относительно другой вокруг простой C—C связи можно различить два крайних положения (рис. 32). В первом из них атомы водорода одной метильной группы находятся против атомов водорода другой метильной группы. Во втором — в результате поворота одной метильной группы относительно другой на 60° атомы водорода становятся против промежутков между водородными атомами другой CH_3-группы. Оказалось, что поворот из положения *б* в положение *а* требует затраты энергии (правда, небольшой, порядка 3 *ккал/моль*). Это объясняется тем, что форма *а* богаче энергией (или, как говорят, энергетически менее выгодна) по сравнению с конформацией *б* из-за более сильного взаимного отталкивания водородных атомов. Поворот из положения *а* в энергетически более выгодное положение *б* идет с выделением энергии. В связи с этим внутреннее вращение вокруг простой связи не может быть равномерным — энергетически невыгодная форма быстро превращается в более выгодную форму, обратное же превращение идет медленнее. Таким образом, среди бесчисленного множества форм молекулы этана чаще встречается повернутая конформация *б*, чем заслоненная *а*. Легко сообразить, что в случае дихлорэтана $CH_2Cl—CH_2Cl$ конформация *а* будет еще менее выгодной, так как между объемистыми атомами хлора с большой электронной оболочкой силы отталкивания должны быть больше, чем между водородными атомами. Однако для дихлорэтана, как и для других простых производных этана, внутреннее вращение остается возможным, хотя оно, как видно из сказанного, заторможено из-за взаимодействия противостоящих атомов.

В более сложных случаях, например в молекулах многих белков, повороты вокруг простых связей могут быть «закреплены» с помощью водородных связей. В результате молекулы таких белков или, по крайней мере, отдельные участки полипептидной цепи определенным, часто весьма причудливым образом расположены в пространстве относительно друг друга, что обеспечивается благодаря взаимодействию функциональных групп, входящих в аминокислотные остатки. Такая пространственная ориентация, или «третичная структура», известна в настоящее время для некоторых белков, например миоглобина (цветн. табл. I). Это один из сравнительно «простых» белков: его молекула построена из 153 аминокислотных остатков (2500 атомов). Более сложные белки состоят из нескольких полипептидных цепей. Для таких белков рассматривают еще «четвертичную структуру», которая

отражает взаимное расположение различных полипептидных цепей и определяет многие их важнейшие свойства. Если учесть еще, что в «первичную структуру» белка, т. е. последовательность аминокислотных остатков, входят аминокислоты, имеющие определенную конфигурацию («природную конфигурацию»), станет ясно то решающее значение, которое имеет пространственное расположение атомов среди причин, обусловливающих совершенно исключительное разнообразие свойств белковых молекул. Пространственное расположение атомов существенным образом влияет на химические и биологические свойства углеводов, играющих как таковые или в виде фрагментов структуры нуклеиновых кислот важнейшую биологическую роль.

За последние годы стереохимия перестала быть чисто теоретической дисциплиной. Ее положения были применены не только для объяснения отличий в свойствах разнообразных соединений, но оказались совершенно необходимы для осуществления промышленного синтеза ряда продуктов, в частности стереорегулярных полимеров. В этой связи напомним, что получение полиизопренового каучука, не отличающегося по свойствам от природного, стало возможным лишь благодаря стереоспецифическим методам полимеризации, приводящим к полимеру, в котором все фрагменты мономера

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2$$

имеют *цис*-конфигурацию (*транс*-конфигурация соответствует другому природному полимеру — гуттаперче). Не менее важны стереоспецифические методы полимеризации и для получения других стереорегулярных полимеров, например полипропилена.

Мир органических молекул многообразен и неисчерпаем, как многообразна и многогранна в своих проявлениях природа — живая и неживая. Человек уже многое понял в мире молекул, но еще больше осталось непознанного и тем более интересного.

В. М. Потапов

РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Благодаря достижениям современной науки — как само́й химии, так и физики — мы много знаем о свойствах органических соединений: известны геометрические характеристики молекул (длины связей, валентные углы, пространственное строение), энергии связей, распределение электронной плотности, взаимное влияние заместителей.

Все эти данные о молекулах в «статическом» (нереагирующем) состоянии служат основой для понимания химических реакций, «динамики» органических молекул.

В современной органической химии классифицируют реакции не столько по их результатам (замещение, присоединение, отщепление), сколько по механизмам — способам, по которым осуществляются химические реакции. Изучение механизмов реакций позволяет вскрыть общую основу у многих внешне непохожих превращений. А это не только имеет большое практическое значение при проведении синтезов, но и облегчает изучение органической химии, переводя центр тяжести с запоминания на осмысленное понимание причин протекания реакций.

Химические реакции в общем сводятся к тому, что одни химические связи разрываются, другие возникают. Классифицируя реакции по их механизму, прежде всего обращают внимание на способ разрыва ковалентной связи. Таких способов два:

1. Гомолитический (радикальный) разрыв, при котором связующая электронная пара делится пополам между партнерами разорвавшейся связи:

$$\begin{matrix} & H & & & & H & \\ H: & \ddot{C} & : & H & \rightarrow & H:\ddot{C}\cdot & + \cdot H \\ & \ddot{H} & & & & \ddot{H} & \end{matrix}$$

Возникающие при этом атомы или свободные радикалы неустойчивы. Они превращаются дальше, давая устойчивые конечные продукты реакции. Например, радикал метил и атом водорода могут в конечном итоге образовать этан и молекулу водорода:

$$CH_3\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 : CH_3$$

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H_2$$

Реакции такого типа называются радикальными. Они характерны прежде всего для парафиновых углеводородов.

2. Гетеролитический (ионный) разрыв связи. При этом связующая электронная пара целиком отходит к одному из партнеров (он становится анионом), в то время как другой партнер лишается электрона и становится катионом. Пример такого разрыва:

$$CH_3 \vdots : Br \rightarrow \overset{+}{CH_3} + :Br^-$$

Образованием ионов реакция не заканчивается — они являются лишь промежуточными частицами. Так, если приведенный выше гетеролитический разрыв связи углерод-бром происходит в присутствии воды, то конечным продуктом будут метиловый спирт и бромистый водород:

$$CH_3^+ + :OH^- \rightarrow CH_3:OH$$
$$H^+ + :Br^- \rightarrow H:Br$$

Оговоримся сразу, что в большинстве органических реакций не происходит полной ионизации, как это условно изображено выше: молекулы лишь поляризуются, в нашем примере $CH_3^{\delta+} — Br^{\delta-}$. Естественно, что поляризация в значительной степени предопределяется характером связанных атомов, их электроотрицательностью.

Органические молекулы состоят обычно из большого числа атомов, связанных десятками химических связей. Однако изменению в ходе реакции подвергается, как правило, лишь определенная часть молекулы, определенные связи: бо́льшая часть молекулы в большинстве случаев сохраняет свое строение. Эту особенность называют принципом наименьшего изменения строения. Обычно достаточно сосредоточить внимание на функциональной группе (группировке атомов, обусловливающей химические свойства органического соединения; такими группировками являются галоген, гидроксил, карбонил, карбоксил, аминогруппа и др., а также кратные связи), не обращая внимания на углеродный скелет. Именно поэтому в органической химии так охотно пользуются обобщенными схемами:

$$R—H \xrightarrow{Br_2} R—Br \xrightarrow{H_2O} R—OH$$

В этой схеме в сокращенном виде записано превращение углеводорода в галогенопроизводное, а последнего — в спирт. В схемах не обозначают побочные продукты (или пишут их со знаком минус под стрелкой), реагенты и условия реакций пишут над стрелками. Для лучшей расшифровки схем полезно помнить, что опущенные в схемах побочные продукты — это обычно простые неорганические или органические вещества: вода, галогеноводородные кислоты или их соли, спирты, реже аммиак, водород и др.

Указывая на принцип наименьшего изменения строения как на путеводную нить, с помощью которой можно легче разбираться в превращениях даже сложных органических веществ, нельзя не упомянуть и об ограниченности этого принципа: существуют реакции, в которых этот принцип нарушается. Это реакции, сопровождающиеся внутримолекулярными перегруппировками или протекающие с переносом реакционного центра. Например, при гидролизе некоторых непредельных бромидов гидроксил присоединяется не к тому атому, от которого ушел галоген, а к другому:

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{CH_3—C}}H{=}CH—CH_2Br \xrightarrow{H_2O} CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{C}}—CH{=}CH_2$$

Важно уметь предвидеть, какая из имеющихся в молекуле многочисленных связей вступит в реакцию, какая часть молекулы изменится в первую очередь, а какая останется неизменной. Действительно, глядя на структурную формулу органического соединения, опытный химик может очень много сказать о свойствах данного вещества, о его химических реакциях. Наиболее реакционноспособными местами в органических соединениях являются:

1. Простые связи с относительно небольшой энергией (например, простая связь углерод — иод, азот — азот).

2. Простые связи, сильно поляризованные, а также обладающие большой поляризуемостью (таким свойством также обладает связь углерод — иод, а сильно полярной связью является, например, связь углерод — магний).

3. Кратные связи с их подвижными π-электронами, создающими ненасыщенность — способность вступать в реакции присоединения.

4. Атомы со свободными электронными парами, способные участвовать в реакциях присоединения и замещения.

Свойства сложных органических веществ, содержащих несколько реакционных центров (несколько функциональных групп, разные кратные связи), как правило, не являются простой суммой свойств отдельных частей молекулы: в полифункциональных соединениях появляются свои особенности. Однако рассмотрение свойств отдельных входящих в сложную молекулу функциональных групп все же дает возможность составить себе хотя бы грубое представление о поведении этой молекулы в химических реакциях. Вторым приближением будет учет взаимного влияния отдельных группировок и создание на этой основе более полного представления о свойствах вещества.

Таким образом, знание химических особенностей главных функциональных групп (и характера их взаимного влияния) составляет прочную основу для понимания и предсказания свойств органических соединений любой сложности.

Рассмотрим главные химические особенности важнейших типов углеродного скелета (насыщенного, ненасыщенного, ароматического) и простейших функциональных групп.

РЕАКЦИИ ГЛАВНЫХ ТИПОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

Парафиновые углеводороды — наименее реакционноспособные из органических соединений: на них, как известно, не действуют (по крайней мере, при обычной температуре) концентрированные растворы щелочей, крепкая серная кислота, окислители (перманганат, бихромат). Малая реакционноспособность парафинов связана с тем, что ковалентные связи С—С и С—Н практически не поляризованы, а поэтому не склонны к гетеролитическому разрыву. Кроме того, энергия этих связей достаточно велика, так что для гомолитического разрыва требуются довольно

жесткие условия. Эти условия создаются, когда парафины подвергаются воздействию высоких температур или очень энергичных реагентов (галогены, азотная кислота).

Под действием высоких температур идет крекинг парафинов, т. е. расщепление их на более простые молекулы. Например, крекинг гептана можно изобразить схемой:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2 \quad \text{(радикал пентил)} \xrightarrow{+H\cdot} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \quad \text{(пентан)}$$

$$\cdot CH_2-CH_3 \quad \text{(радикал этил)} \xrightarrow{-H\cdot} CH_2=CH_2 \quad \text{(этилен)}$$

Решающей стадией крекинга является гомолитический разрыв С—С-связи. Образовавшиеся при этом свободные радикалы (в нашем примере пентил и этил) могут не только превращаться в предельные и непредельные углеводороды (на схеме — пентан и этилен), но и, встречаясь друг с другом, димеризоваться, например:

$$CH_3-(CH_2)_3-\dot{C}H_2 + \cdot CH_2-(CH_2)_3-CH_3 \rightarrow CH_3-(CH_2)_8-CH_3$$

Одновременно с собственно крекингом под действием высоких температур идут и другие реакции: дегидрирование — отщепление водорода и образование непредельных углеводородов; изомеризация — превращение скелета нормального строения в углеродный скелет с разветвлениями. Этими превращениями можно управлять, меняя условия реакции (температура, давление), используя различные катализаторы. Термокаталитические превращения углеводородов, в частности парафиновых, составляют основу современной нефтехимической промышленности.

Реакции парафинов с галогенами (фтор, хлор, бром), разбавленной азотной кислотой при нагревании и под давлением (реакция Коновалова), смесью оксида серы (IV) и хлора (реакция сульфохлорирования) также идут по радикальному механизму. Важная их особенность — цепной характер. Цепными называют реакции, в ходе которых активная частица (атом, радикал), возникшая на первой стадии (зарождение цепи или инициирование), постоянно возобновляется в ходе последующих стадий и обеспечивает превращение многих молекул в конечный продукт. В принципе одна-единственная активная частица могла бы в цепной реакции заставить прореагировать любое число молекул; на практике же этому препятствуют обрывы цепи, при которых погибает активная частица, «ведущая цепь».

Примером радикальной цепной реакции в ряду парафинов является их хлорирование. Цепь зарождается в результате рас-

пада молекулы хлора на атомы под действием света или тепла (реакция 1). Сам цепной процесс состоит из отрыва атомом хлора водорода от парафина с образованием органического радикала (реакция 2) и реакции его с молекулой хлора (реакция 3), в результате которой образуется конечный продукт и воссоздается «ведущий цепь» — атом хлора:

$$Cl:Cl \xrightarrow{\text{свет}} Cl\cdot + \cdot Cl \qquad 1$$

$$H_3C:H + \cdot Cl \rightarrow H_3C\cdot + HCl \qquad 2$$

$$H_3C\cdot + Cl:Cl \rightarrow H_3C:Cl + \cdot Cl \qquad 3$$

Обрыв цепи может происходить здесь разными путями, например:

$$H_3C\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3:CH_3$$

$$H_3C\cdot + \cdot Cl \rightarrow H_3C:Cl$$

$$Cl\cdot + \cdot Cl \rightarrow Cl:Cl$$

Реакции непредельных и ароматических углеводородов внешне протекают различно: непредельные (например, этиленовые) углеводороды образуют продукты присоединения, ароматические — продукты замещения. Однако в механизме этих реакций есть много общего. В обоих случаях реакцию начинает активная частица, имеющая недостаток электронной плотности, т. е. положительный заряд. Эта частица взаимодействует с подвижными π-электронами, образуя π-комплекс, например:

$$H_2C{=}CH_2 + H^+ \rightarrow H_2C \overset{H^+}{\overset{\uparrow}{=}} CH_2$$

$$C_6H_6 + NO_2^+ \rightarrow C_6H_6 \cdot NO_2^+$$

В π-комплексе еще нет настоящей химической связи между реагирующими частицами: они просто притягиваются друг к другу за счет разноименных зарядов. Следующая стадия — превращение π-комплекса в σ-комплекс, в котором возникает уже новая химическая связь:

$$H_2C \overset{H^+}{=} CH_2 \rightarrow CH_3-\overset{+}{C}H_2$$

$$C_6H_6 \cdot NO_2^+ \longrightarrow C_6H_6(NO_2)^+$$

Вас не должно смущать «неожиданное» появление водорода рядом с нитрогруппой в нижней строке, ведь в молекуле бензола (и в его π-комплексе) водород имеется у каждого С-атома. Мы лишь не пишем его в условной формуле, в то время как, изображая δ-комплекс, лучше «вспомнить» об одном из этих атомов водорода и записать его. Кстати, атомы водорода есть и у всех остальных С-атомов бензольного ядра, но мы их по-прежнему не изображаем, поскольку они в реакции не участвуют.

До момента образования σ-комплекса реакции с непредельными и ароматическими углеводородами шли одинаково, далее же пути расходятся. δ-Комплекс этилена — это карбокатион, активно стремящийся погасить свой положительный заряд, что и происходит, когда он реагирует с анионом, например:

$$CH_3—CH_2^{\oplus} + Cl^{\ominus} \rightarrow CH_3—CH_2Cl$$

Результатом реакции этилена с хлористым водородом (т. е. сначала с катионом водорода, потом с анионом хлора) является присоединение по двойной связи с образованием предельного галогенопроизводного — хлористого этила. Поскольку реакцию начинала частица с положительным зарядом, «любящая электроны», процессы подобного рода называют реакциями электрофильного присоединения.

δ-Комплекс бензола ведет себя иначе: заряд исчезает в результате не присоединения аниона, а отщепления протона. Последний процесс предпочтительнее потому, что результат его — воссоздание устойчивой, энергетически выгодной ароматической структуры:

$$C_6H_6(NO_2)^{\oplus} \xrightarrow{-H^{\oplus}} C_6H_5NO_2$$

Реакцию тоже начинала частица с положительным зарядом (электрофильная), окончательный же результат — замещение водорода на нитрогруппу. Подобные реакции называют реакциями электрофильного замещения.

Процессы электрофильного присоединения характерны для этиленовых, ацетиленовых и диеновых углеводородов. Реагентами служат галогеноводородные кислоты, серная кислота, галоге-

$H_2C{=}CH{-}C(Cl){=}CH_2$
хлоропрен
$\uparrow HCl$
$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$
винилацетилен

$CH_3{-}CHCl_2$
этилидендихлорид
$\uparrow HCl$
$CH_2{=}CHCl$
хлористый винил

$HC{\equiv}CH$
HCl

$HC{\equiv}CH$
ацетилен

H_2O
$CH_3{-}CHO$
уксусный альдегид

Cl_2
$ClHC{=}CHCl$
дихлорэтилен
$\downarrow Cl_2$
$Cl_2HC{-}CHCl_2$
тетрахлорэтан

C_2H_5OH
$H_2C{=}CH{-}O{-}C_2H_5$
винилэтиловый эфир

CH_3COOH
$H_2C{=}CH{-}O{-}OC{-}CH_3$
винилацетат

HCN
$H_2C{=}CH{-}CN$
акрилонитрил

Рис. 33. Схемы реакций электрофильного замещения в ацетилене.

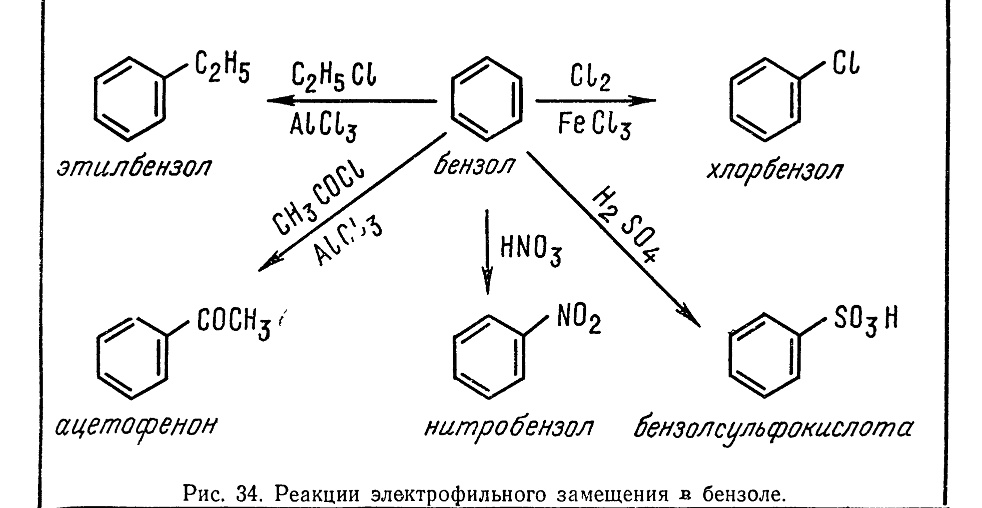


Рис. 34. Реакции электрофильного замещения в бензоле.

ны, вода (в присутствии катализатора), а также определенные органические молекулы. На рисунках 33, 34 эти реакции иллюстрированы превращениями ацетилена и бензола.

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ И СПИРТОВ

Галогенопроизводные и спирты сближает наличие полярной связи С—X (X — галоген или гидроксил) с положительным зарядом на атоме углерода. Этот заряд создает условия для атаки реагентов, обладающих отрицательным зарядом (анионы) или свободными электронными парами (вода, аммиак, амины). Такие реагенты называют нуклеофильными — ядролюбящими, т. е. направляющимися преимущественно в места, где преобладает положительный заряд, где имеется недостаток электронов.

Большинство реакций галогенопроизводных и спиртов — это реакции нуклеофильного замещения, протекающие с гетеролитическим разрывом связей. Один из наиболее наглядных примеров — гидролиз галогенопроизводных под действием щелочей или воды (пример мы приводили на стр 83). В роли нуклеофильного агента может выступать анион гидроксила, вода, сернистые аналоги спиртов и воды с анионными частями $^{\ominus}SH$ и $^{\ominus}SR$, алкоголят-анионы $^{\ominus}OR$, циананионы $^{\ominus}CN$, анионы органических кислот $R—COO^{\ominus}$, аммиак NH_3 и его органические производные — амины RNH_2 и т. д. Вот несколько примеров реакций нуклеофильного замещения в ряду галогенопроизводных:

$$CH_2{=}CH—CH_2Cl \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CH—CH_2OH + HCl$$

хлористый аллил — аллиловый спирт

$$C_2H_5Cl + NaSH \rightarrow C_2H_5SH + NaCl$$

этилхлорид — этилмеркаптан

$$C_4H_8Br + NaOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5—O—C_4H_9 + NaBr$$

бутилбромид — этилбутиловый эфир

$$(CH_3)_3C—Cl + KCN \rightarrow (CH_3)_3C—CN + KCl$$

третично-бутилхлорид — третично-бутилцианид

$$C_6H_5—CH_2Cl + NaOOC—CH_3 \rightarrow C_6H_5—CH_2—OOC—CH_3 + NaCl$$

хлористый бензил — бензилацетат

$$CH_3I + NH_3 \rightarrow CH_3—NH_2 \cdot HI$$

иодистый метил — иодистоводородная соль метиламина

$$C_6H_{13}I + AgNO_2 \rightarrow C_6H_{13}NO_2 + AgI$$

гексилиодид — нитрогексан

В этих реакциях не случайно взяты в качестве примеров галогенопроизводные с самыми различными органическими радикалами, различными галогенами — все они в принципе вступают в реакции нуклеофильного замещения. Однако реакционноспособность может различаться весьма сильно: она зависит как от природы галогена, так и от строения органического радикала. В ряду фтор⟶хлор⟶бром⟶иод реакционноспособность возрастает, что, казалось бы, противоречит полярности соответствующей связи (связь C — F в силу большей электроотрицательности фтора полярнее, чем связь C — I). Однако для осуществления реакции важнее не полярность в состоянии покоя, а способность поляризоваться при подходе реагента, т. е. поляризуемость. Этим свойством связь C — I обладает в несравненно большей степени, чем связь C — F. Имеет значение и то, что для разрыва связи C — I надо затратить всего 57 *ккал/моль*, а для разрыва связи C — F — 116 *ккал/моль*. Природа органического радикала следующим образом сказывается на реакционноспособности галогена:

$CH_2{=}CH{-}CH_2X$ $C_6H_5{-}CH_2X$	$>$ R—X $>$	$CH_2{=}CHX$ $C_6H_5{-}X$
соединения аллильного и бензильного типа	парафиновые галогениды	соединения винильного и ароматического типа

Спирты также способны вступать в реакции нуклеофильного замещения. Примером может служить превращение спиртов в галогенопроизводные — реакция, обратная упоминавшемуся выше гидролизу галогенопроизводных:

$$CH_3{-}OH + HBr \rightleftarrows CH_3Br + H_2O$$

В этом превращении существенную роль играет протон кислоты — реакция идет лишь с галогеноводородными кислотами, но не с их солями. Причиной может быть то, что при реакции с кислотами образуется малодиссоциированная молекула воды, и это способствует сдвигу равновесия вправо, при реакции же с солями получалась бы щелочь, гидролизующая галогенопроизводные, т. е. смещающая равновесие влево. Однако есть и вторая причина, непосредственно связанная с механизмом реакции. Связь в спиртах C — O гораздо менее полярна, чем связь C — X в галогенопроизводных (дипольный момент связи C — O около 0,4 *D*, связи C—Cl около 1,6 *D*). Малый положительный заряд на углероде делает его менее склонным взаимодействовать с нуклеофильными реагентами. Если же к свободным электронным парам атома кислорода присоединяется протон, то положительный заряд соседнего атома углерода увеличивается, тем самым

создаются более благоприятные условия для действия нуклеофильных реагентов:

$$H_3C—O—H + H^{\oplus} \rightarrow \left[H_3C—\overset{\oplus}{\underset{\underset{H}{|}}{O}}—H \right] \xrightarrow{-H_2O} \left[H_3\overset{\oplus}{C} \right] \xrightarrow{Br^{\ominus}} H_3C—Br$$

Такого рода кислотный катализ — явление, весьма распространенное в органической химии.

Рассмотренный пример интересен также как иллюстрация условности классификации органических реакций на нуклеофильные и электрофильные. В самом деле, ведь первым здесь присоединялся протон, т. е. электрофильная частица, и если бы считать эту стадию главной, то реакцию пришлось бы классифицировать как электрофильную! Принято же говорить и в этом случае о нуклеофильном замещении. Если бы мы имели возможность рассмотреть этот вопрос более глубоко, то убедились бы, что неопределенности в классификации, собственного говоря, нет — существует возможность достаточно точно установить, какая стадия является решающей (далеко не всегда первая). Для нас же сейчас важнее подчеркнуть, что даже кажущаяся неопределенность классификации не меняет того факта, что механизм-то известен, он не изменится от того, как его назвать!

Спирты способны отщеплять воду с образованием этиленовых углеводородов. Эта реакция идет в кислой среде (например, под действием концентрированной серной кислоты). Промежуточным продуктом снова оказывается карбокатион, получающийся после протонизации кислорода и отщепления воды, но его стабилизация идет на этот раз по-иному, путем отщепления протона:

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{H^{\oplus}} \left[CH_3—CH_2—\overset{\oplus}{\underset{\underset{H}{|}}{O}}—H \right] \xrightarrow{-H_2O} \left[CH_3—\overset{\oplus}{C}H_2 \right] \xrightarrow{-H^{\oplus}} CH_2{=}CH_2$$

Еще одна важная реакция спиртов — их окисление. Как известно, она приводит в случае первичных спиртов к альдегидам, в случае вторичных — к кетонам. Конкретный механизм окисления может быть при этом различным, в зависимости от природы окислителя, среды (кислой или щелочной). Однако решающая стадия заключается в том, что окислитель отрывает атом водорода от атома углерода, несущего гидроксильную группу; второй атом водорода отщепляется из гидроксильной группы:

$$CH_3—\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{\boxed{H + \text{окислитель}}}{|}}{C}}—O—H \rightarrow CH_3—\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\oplus}{C}}—O—H \xrightarrow{-H^{\oplus}} CH_3—\overset{\overset{H}{|}}{C}{=}O$$

С учетом такого механизма становится понятным, почему третичные спирты окисляются с трудом: у них нет водорода при атоме углерода, несущем гидроксильную группу.

РЕАКЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Карбонильные соединения — альдегиды и кетоны — относятся к числу наиболее реакционноспособных органических соединений. Их химические свойства связаны с особенностями строения карбонильной группы.

В карбонильной группе углерод имеет значительный положительный заряд (дипольный момент связи C=O порядка 2,7 *D*), гораздо больший, чем в спиртах. Этому способствуют два фактора: во-первых, двойная связь C=O создана с участием подвижных π-электронов; во-вторых, «тянущее» действие кислорода направлено здесь только на связь C=O, в то время как в спиртах кислород удовлетворяет свой «электронный голод» за счет оттягивания электронной плотности двух связей C—O и O—H. Распределение зарядов в карбонильной группе передает схема:

$$>C^{\delta+}=O^{\delta-}$$

Каких же реакций можно ожидать от группы такого строения? Прежде всего бросается в глаза двойная связь, которая создает способность к реакциям присоединения. С реагентами какого характера будет в первую очередь реагировать карбонильная группа? Чисто формально можно увидеть в ней два реакционных центра — отрицательно заряженный и, следовательно, склонный реагировать с электрофильными реагентами кислород и положительно заряженный карбонильный углерод, который должен проявлять склонность реагировать с нуклеофильными реагентами. Вспомним, однако, о том, что отрицательно заряженный кислород — явление довольно обычное: он имеется в солях минеральных и органических кислот, в алкоголятах и очень большой реакционной способности этим веществам не придает. Иначе обстоит дело с положительно заряженным углеродом: на примере галогенопроизводных и спиртов мы только что убедились, что атом углерода в таком состоянии легко реагирует с нуклеофильными реагентами. Обозначив нуклеофильный реагент условной формулой $H^{\oplus}—A^{\ominus}$, запишем общую схему реакций нуклеофильного присоединения к карбонильной группе:

$$>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} \xrightarrow{A^{\ominus}} >C\begin{matrix}A \\ O^{\ominus}\end{matrix} \xrightarrow{H^{\oplus}} >C\begin{matrix}A \\ OH\end{matrix}$$

Главные реакции этого типа приведены в таблице 1. Решающей их стадией является взаимодействие нуклеофильной частицы $A^{\ominus}$ с карбонильным атомом углерода, несущим положитель-

ный заряд; завершает реакцию присоединение протона (или другой катионной частицы, нейтрализующей возникший в первой стадии отрицательный заряд). Вспомнив о том, что мы только что говорили относительно кислотного катализа при реакциях спиртов, легко понять, что и в этом случае возможен кислотный катализ: он действительно играет заметную роль в реакциях карбонильных соединений со слабыми нуклеофилами (например, с водой).

Второй важный тип превращений карбонильных соединений — реакции замещения кислорода карбонильной группы. Реагентами при этом являются различные соединения аминного типа, содержащие группу NH_2. В сущности и здесь идет речь о присоединении, аналогичном рассмотренному выше, но с последующим отщеплением воды и созданием двойной связи $C=N$. Примером может служить действие гидроксиламина на альдегиды и кетоны:

$$>C=O \xrightarrow{H_2N-OH} >C\begin{matrix}NHOH \\ OH\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} >C=N-OH$$

Реакции этого типа составляют вторую часть таблицы 1.

Окисление альдегидов (кетоны, как известно, окисляются с трудом) имеет много общего с окислением спиртов. Здесь окислитель также отрывает атом водорода от атома углерода функциональной группы, к получившемуся остатку присоединяется гидроксил.

Детали механизма здесь также зависят от природы окислителя и среды. Известны как ионные, так и свободнорадикальные реакции окисления альдегидов. Например, окисление бензальдегида под действием кислорода воздуха идет по свободнорадикальному цепному механизму и начинается с образования перекисного соединения — надбензойной кислоты

$$C_6H_5-\underset{\substack{\| \\ O}}{C}-O-O-H.$$

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов гидридами металлов включает присоединение гидрид-иона ($H^{\ominus}$) к карбонильной группе, например:

$$\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}>C=O \xrightarrow{Li^{\oplus}H^{\ominus}} \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}>CH-O^{\ominus} \xrightarrow{H^{\oplus}} \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}>CH-OH$$

Стоит обратить внимание на то, что из реагента в восстанавливаемую молекулу переходит только один атом водорода, второй же входит из растворителя (воды) при разложении

Таблица 1

Реакции карбонильных соединений

Реагент	Продукт реакции	
а) Реакции присоединения		
Вода H_2O	Гидратная форма	$>C(OH)OH$
Спирты ROH	Полуацеталь	$>C(OR)OH$
Бисульфит натрия $NaHSO_3$	Бисульфитное производное	$>C(SO_3Na)OH$
Синильная кислота HCN	Циангидрин	$>C(CN)OH$
Магнийорганические соединения RMg X	Спирт (в виде магниевого алкоголята)	$>C(R)OMgX$
б) Реакции замещения		
Гидроксиламин $H_2N—OH$	Оксим	$>C=N—OH$
Амин $H_2N—R$	Основание Шиффа	$>C=N—R$
Гидразин $H_2N—NH_2$	Гидразон	$>C=N—NH_2$
Фенилгидразин $H_2N—NH—C_6H_5$	Фенилгидразон	$>C=N—NH—C_6H_5$

реакционной смеси. На практике для восстановления используют не гидрид лития, который мы выбрали только в качестве простого примера, а комплексные гидриды, например алюмогидрид лития $LiAlH_4$ или боргидрид натрия $NaBH_4$: каждая молекула такого гидрида способна восстановить четыре молекулы карбонильного соединения.

РЕАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Формально карбоксильная группа является как бы комбинацией двух уже известных нам функциональных групп — карбоксильной и гидроксильной. Однако на деле карбоксильная группа — новая функция, в которой лишь отдаленно прослеживаются особенности «составных частей».

Находясь в близком соседстве, группировки C=O и OH оказывают друг на друга сильное взаимное влияние, которое, в частности, приводит к повышению кислотности гидроксильного водорода.

Изменяются и свойства карбонильной группы: ее реакции связаны прежде всего с положительным зарядом на атоме углерода, в карбоксиле же этот заряд частично гасится за счет перетягивания электронов от гидроксильного кислорода. Это приводит к тому, что «карбонильные реакции» не характерны для кислот. Самая заметная химическая особенность карбоксила — это способность подвергаться сравнительно легко протекающим изменениям, приводящим к получению разнообразных функциональных производных. Примером могут служить следующие реакции:

1. Образование солей:

$$R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + NaOH \rightarrow R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{matrix} + H_2O$$

2. Образование хлорангидридов:

$$R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + PCl_5 \rightarrow R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + POCl_3 + HCl$$

3. Образование ангидридов:

$$2R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{} R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R$$

4. Образование амидов:

$$R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + NH_3 \longrightarrow R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} + HCl$$

5. Образование нитрилов:

$$R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{} R{-}C{\equiv}N$$

6. Образование сложных эфиров:

$$R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + R'{-}OH \rightleftarrows R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OR'\end{matrix} + H_2O$$

Последнюю реакцию рассмотрим подробнее. Если просто смешать органическую кислоту со спиртом, то реакция будет идти чрезвычайно медленно. Скорость ее значительно возрастает при добавлении сильных минеральных кислот (хлористый водород, серная кислота): протоны катализируют реакцию этерификации. Механизм этой реакции изучен весьма обстоятельно и формулируется ныне так. Прежде всего катализатор — протон — присоединяется к карбонильному кислороду:

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH + H^{\oplus} \rightleftarrows \left[R{-}\overset{\oplus}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}OH\right]$$

В результате этого значительно возрастает положительный заряд на атоме углерода карбоксильной группы (мы даже написали там полный положительный заряд, хотя на самом деле этот заряд «размазан» по системе $\overbrace{C{-}O{-}H}^{\oplus}$). В таком состоянии за счет своей повышенной электрофильной активности карбонильный углерод может взаимодействовать со свободной электронной парой спиртового гидроксила:

$$R{-}\overset{\oplus}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}OH + R'{-}OH \rightleftarrows \left[\begin{matrix}H\searrow\ \swarrow R'\\ O\\ R{-}\ddot{C}{-}OH\\ |\\ OH\end{matrix}\right]$$

Промежуточный комплекс стабилизируется, отщепляя воду и протон:

$$\left[\begin{matrix}H\searrow\ \swarrow R'\\ O\\ R{-}\ddot{C}{-}OH\\ |\\ OH\end{matrix}\right]^{\oplus} \rightleftarrows R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OR' + H_2O + H^{\oplus}$$

Все стадии этого процесса обратимы, поэтому обратима и реакция этерификации в целом.

Приведенная выше схема разъясняет роль протона: его присоединение активирует карбоксильную группу. Находит объяснение и тот установленный методом меченых атомов факт, что кислородный атом спирта остается в составе сложного эфира. Это значит, что из двух мыслимых схем реакция осуществляется по схеме *а*:

$$\mathrm{R{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}O{-}H \quad H{-}\overset{18}{O}{-}R' \rightleftarrows R{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}\overset{18}{O}{-}R' + H_2O}$$

(*а* — разрыв связи C—O кислоты и H—O спирта; *б* — разрыв связи O—H кислоты и O—R' спирта)

Важнейшая особенность сложных эфиров — их способность к гидролизу. В отличие от этерификации, гидролиз катализируется не только кислотами, но и щелочами:

$$\mathrm{R{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}OR' + [O{-}H]^{\ominus} + Na^{\oplus} \rightarrow \left[R{-}\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{O^{\ominus}Na^{\oplus}}{|}}{C}}{-}OR' \right] \rightarrow}$$

$$\mathrm{\rightarrow R'{-}OH + R{-}C\begin{matrix}{/\!\!/O} \\ {\backslash ONa}\end{matrix}}$$

Образующаяся органическая кислота связывается щелочью, поэтому щелочной гидролиз, в отличие от кислого,— реакция необратимая.

Подобно сложным эфирам, в соответствующих условиях могут гидролизоваться и другие функциональные производные карбоновых кислот.

РЕАКЦИИ АМИНОВ

Важнейшая химическая особенность аминов — проявление ими свойств оснований — связана с наличием свободной электронной пары у атома азота. Необходимо лишь подчеркнуть, что образование солей с кислотами — лишь одно из проявлений нуклеофильных свойств аминного азота, т. е. его способности взаимодействовать с положительно заряженными реакционными центрами. Эти же нуклеофильные свойства проявляются в изображаемых ниже реакциях алкилирования аминов. Результат этих реакций — постепенная замена атомов водорода на углеводородный радикал:

$$CH_3NH_2 \xrightarrow{CH_3I} (CH_3)_2NH_2I \xrightarrow{KOH} (CH_3)_2NH$$

вторичный амин

$$(CH_3)_2NH_2I \xrightarrow{CH_3I} (CH_3)_3N \cdot HI \xrightarrow{KOH} (CH_3)_3N$$

третичный амин

$$(CH_3)_3N \cdot HI \xrightarrow{CH_3I} (CH_3)_4I \xrightarrow{AgOH} (CH_3)_4N{-}OH$$

четвертичное аммониевое основание

В ходе алкилирования осуществляется переход от первичных аминов ко вторичным (сначала в виде солей, затем — после действия щелочи — в свободном виде), от вторичных — к третичным и далее к четвертичным аммониевым основаниям.

Сходным путем идет и ацилирование аминов — замена водорода при азоте на остаток органической кислоты (ацил):

$$C_6H_5{-}NH_2 + CH_3{-}C{\overset{O}{\underset{Cl}{\lessgtr}}} \rightarrow C_6H_5{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + HCl$$

анилин хлористый ацетил ацетанилид

На основании всего того, что говорилось о реакциях органических соединений, вы легко можете догадаться, что движущей силой реакции в этом случае является взаимодействие между свободной электронной парой азота (нуклеофильной частью) и карбонильным углеродом с его частичным положительным зарядом (электрофильная часть).

Родственную природу имеют и реакции аминов с карбонильными соединениями, с азотистой кислотой. В последней из упомянутых реакций первичные ароматические амины образуют очень реакционноспособные вещества — диазосоединения:

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{NaNO_2 + HCl} C_6H_5N_2Cl$$

диазобензолхлорид

Эти вещества используются в промышленности как промежуточные продукты синтеза красителей (азокрасители), в лабораториях же они служат для получения многих ароматических соединений путем замещения диазогруппы на другую функцию (гидроксил, галоген, цианогруппа и др.):

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

$$C_6H_5N_2Cl + KCN \xrightarrow{CuCN} C_6H_5CN + N_2 + KCl$$

Читателю может показаться, что рассмотрение распределения электронной плотности в молекулах, электронных и пространственных эффектов, подробное изучение механизмов органических реакций — все это далеко уводит от главной задачи органической химии — получать новые вещества, находить для них все новые и новые практические применения. Конечно же это не так. Наоборот, знание деталей химического, электронного и пространственного строения органических молекул, знание путей, по которым осуществляются химические превращения, позволяет сознательно управлять химическими реакциями.

Приведем пример. Действуя хлором на толуол, можно получить как хлортолуол — продукт замещения водорода в ядре, так и хлористый бензил — продукт хлорирования боковой цепи. Зная, что замещение в алифатической цепи — реакция радикальная, можно сознательно выбрать условия для ее проведения: очевидно, необходимо создать свободные атомы хлора, которые послужат толчком для начала цепного процесса. И действительно, при освещении или при нагревании идет преимущественно хлорирование в боковую цепь:

$$Cl:Cl \xrightarrow{\text{свет}} Cl\cdot + \cdot Cl$$

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[-HCl]{\cdot Cl} C_6H_5CH_2\cdot \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5CH_2Cl + \cdot Cl$$

Замещение в ароматическом ядре — реакция электрофильная, для нее нужно участие реагентов с положительным зарядом: этого можно добиться, проводя реакцию в присутствии такого катализатора, который оттянет электроны от хлора. Таким катализатором может стать «электронодефицитная» молекула хлорида алюминия (во внешнем электронном слое у алюминия в этой молекуле недостает двух электронов до октета):

$$Cl:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: + AlCl_3 \rightarrow \overset{\oplus}{Cl}\left[AlCl_4\right]^{\ominus}$$

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{Cl^{\oplus}} [C_6H_5CH_3 \cdot Cl^{\oplus}] \longrightarrow [H(Cl)C_6H_5CH_3]^{\oplus} \xrightarrow{-H^{\oplus}} ClC_6H_4CH_3$$

Что же касается значения этих теоретических представлений для изучения органической химии, то и здесь роль их очень велика. Вместо формального запоминания отдельных, весьма многочисленых реакций органических веществ появляется возможность сгруппировать их по определенным принципам, заменить рассмотрение отдельных реакций изучением целых групп их и тем самым в конечном итоге облегчить себе изучение органической химии.

При этом надо лишь не забывать о двух очень важных обстоятельствах. Во-первых, теоретические знания не предназначены просто для того, чтобы «двигать туда-сюда электроны»: они должны служить основой для понимания, для предсказания химических свойств веществ (и физических свойств тоже). Во-вторых, современное состояние органической химии таково, что далеко не для всякой реакции известен ее подлинный механизм, в деталях механизма других реакций еще есть сомнения. Это значит, что есть в химии еще много неизвестного, в расшифровке которого, быть может, примут участие в свое время и те, кто читает эту книгу.

Ю. А. Жданов

РОМАНТИКА НЕВИДИМОГО МИРА

Человек нашел тысячи способов изменять внешний облик предметов окружающего мира. Он научился пилить, резать, строгать, сверлить, гнуть, вытягивать, скручивать, прокатывать, шлифовать, полировать самые разнообразные материалы — от паутины шелковичного червя до неподатливого алмаза — и создал на этой основе бесконечное многообразие различных по форме предметов культуры. Но не всегда он находил в природе материал с нужными свойствами и шаг за шагом, на протяжении тысячелетий искал пути к тому, чтобы изменить, усовершенствовать, по-новому сочетать внутренние качества вещей.

Слишком тугоплавка медь и мягки из нее изделия; слишком непрочны предметы из чистого олова. Но вот первобытному химику пришло в голову соединить их в одном тигле, и родилась бронза: легкоплавкий, прочный сплав, возникший в результате внутренних взаимодействий металлов. Не привычное механическое воздействие, а таинственная власть огня содействовала появлению нового вещества, и весь мир химических превращений долгие столетия был подвластен магии и алхимии. Еще в середине XVIII в. трепетный ужас и восторг вызывал знаменитый чародей граф Сен-Жермен, открывший Пиковой даме тайну трех карт, чье волшебство сводилось к умению изменять цвет некоторых красящих веществ.

НОВАЯ КРАСОТА МИРА

Прошли века, и из собрания рецептов, подчас загадочных предписаний, из суммы разрозненных приемов и фантастических интерпретаций химия превратилась в точную, строгую и объективную систему знаний. Но она не утратила своей связи с искусством, с романтикой творческого преобразования мира, его красок, форм, ароматов.

Первое же знакомство с химическими явлениями открывает наблюдателю новый мир прекрасного, в первую очередь в виде абстрактной правильности кристаллических форм, чистоты красок.

А. М. Бутлеров, вспоминая о годах своей юности, писал: «Шестнадцатилетний студент — новичок — я в то время, естественно, увлекался наружной стороной химических явлений и с особенным интересом любовался красивыми красными пластинами азобензола, желтой игольчатой кристаллизацией азоксибензола и блестящими серебристыми чешуйками бензидина»[1]. Увлечение красками и формами химических соединений, эффектными и яркими реакциями и сейчас, пожалуй, необходимая вещь для начинающего химика. Познав объективно действующие законы, химик создает вещества, в природе неизвестные.

Один из основателей синтетической химии, сам блестящий экспериментатор М. Бертло, с великой гордостью за свою науку писал сто лет назад, что химия создает свой объект. Эта творческая способность, подобная искусству, коренным образом отличает химию от остальных естественных и гуманитарных наук. И М. Бертло отмечает внутреннюю общность химии и искусства, которая коренится в их творческой природе. Это уже не алхимические «искусства» добывания металлов, а подлинное творчество нового, основанное на прочном научном фундаменте.

Химик вышел из своих лабораторий, он вступил в соревнование с природой, став творцом новых, невиданных химических соединений, веществ, материалов. Задача не из легких, поскольку у природы имелись миллиарды лет и многие миллиарды возможностей для отработки синтетического мастерства. Человек противопоставляет природе свой разум, свою изобретательность, творческий поиск, фантазию. Как и во все времена, химия вооружает художника (живописца, скульптора, декоратора и т. п.) материальными средствами, необходимыми для воплощения его замысла.

Особенность нашего времени заключается в том, что химия дает искусству совершенно новые материалы и тем самым открывает новые, неожиданные возможности для художественного творчества. Нельзя не упомянуть о том, что с помощью химических средств можно видоизменять или создавать новые формы

---

[1] А. М. Бутлеров. Соч., т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 96.

декоративных растений, цветов, украшающих наши парки и квартиры. Химические волокна, пластические массы все шире входят в наш быт, вносят новые линии, краски в одежду, в обстановку квартир и учреждений.

Химия властно изменяет наш привычный пейзаж, в том числе и индустриальный. Особенность химического производства потребовала и новых эстетических решений при конструировании химических предприятий. Отсюда необычные, «марсианские» архитектурные формы химических заводов: высокие башни ректификационных колонок, ажурные переплеты труб, огромные шары емкостей. Над всем этим — разноцветные дымы, загадочные огни ночью. Могучая нива, хорошо подкормленная химическими удобрениями, здоровые, обильные сады, освобожденные с помощью химических средств от тли, гусениц, болезней, — все это не только богатый урожай, но и действительно прекрасные картины преобразованной человеком природы.

Но в основе современного химического творчества лежит познание строгих законов науки и в первую очередь молекулярного строения веществ. Теория химического строения является той основой, которая позволяет устанавливать истинную структуру молекул, природу их превращений, неожиданные связи на первый взгляд разных, далеких друг от друга по свойствам веществ, открывает способы их синтеза.

Еще три тысячи лет назад из раковин пурпурных улиток добывали античный пурпур, которым окрашивали царственные одежды греческих героев и римских цезарей. Ради 1 *г* краски погибало 10 000 улиток. В далекие времена людям была известна и добываемая из сока растения синяя краска индиго — вожделенная добыча пиратов.

Теория химического строения обнаружила удивительное сходство этих двух веществ, представляющих разные царства природы, показав, что пурпур — то же индиго, только содержащее два дополнительных атома брома. На этой основе оказалось возможным получать из синего красителя красный:

CO, NH, C=C, NH, CO →

индиго

→ CO, NH, Br, C=C, Br, NH, CO

пурпур

Архитектура невидимого. Не только в годы учения, но и позже внешняя сторона химизма всегда привлекала внимание исследователя, доставляя ему эстетическое удовольствие. Правда, на этом этапе химик ищет красоту формы в иной сфере. Его привлекает внутренняя упорядоченность вещества, красота структуры молекул. Не случайно, что один из известных химиков А. Кекуле изучал архитектуру. Знание архитектурных форм, безусловно, способствовало его поискам структуры молекул, в частности бензола.

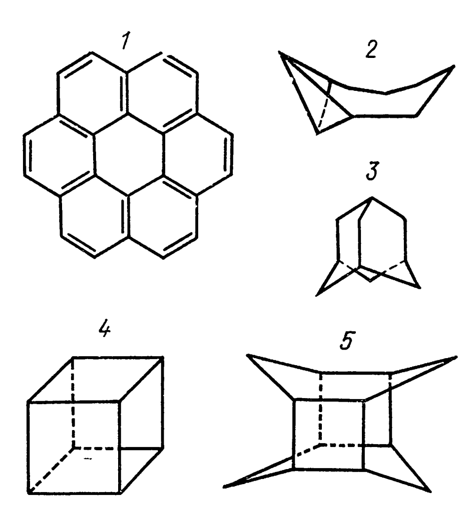


Рис. 35. Архитектоника различных молекул

В своей «Истории органической химии» П. Вальден целый раздел посвящает тому, что́ он называет художественным началом в синтетической химии. Оно проявляется в архитектонике молекул, в первую очередь в различных формах симметрии синтезируемых структур. Действительно, при взгляде на структурную формулу коронена *(1)* нельзя не обратить внимание на стройность, законченность молекулярных образований, нельзя не любоваться совершенством их симметрии (рис. 35).

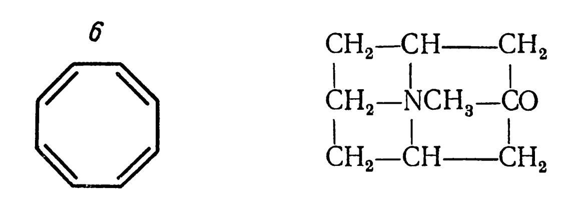
Красотой обладают не только плоские ароматические структуры, но и ажурные конструкции алифатических соединений как симметричных, так и несимметричных. Упомянем лишь трициклогептан (*2*), адамантан (*3*), кубан (*4*), астеран (5).

В настоящее вре̇мя исследователь испытывает наибольшее эстетическое наслаждение при разработке и осуществлении путей синтеза химических соединений. Не статическая, а динамическая сторона стала важнейшим полем творческой деятельности химиков, областью, где особенно ярко проявляются их активность, индивидуальность, вкусы, фантазии. Крупнейший химик-органик современности Р. Вудворд пишет: «Органический синтез увлекателен, полон приключений и опасностей, он часто требует высокого искусства» [1].

Вильштеттер в результате многократного исчерпывающего метилирования сложным, многостадийным путем синтезировал циклооктатетраен (*6*) из алкалоида псевдопельтьерина (*7*).

---

[1] Р. Вудворд. Перспективы развития органической химии. М., Изд-во «Иностранная литература», 1959, стр. 121.



Р. Вудворд справедливо отмечает, что трудный классический синтез, проведенный Вильштеттером, все еще вызывает восхищение. Это чувство порождено изумительной строгостью, стройностью и доказательностью всех этапов синтеза. Это — дорическая колонна, фуга Баха, строгий и размеренный гекзаметр. Но уважение к классическим формам не мешает нам искать новых, более соответствующих времени, эпохе, темпу жизни, современным вкусам. По всей видимости, в наши дни стиль органического синтеза принимает все более романтические черты, характеризующиеся смелостью замысла, кажущейся неожиданностью решения. Сравним в этой связи два синтеза адамантана (*3*). Один из них осуществлен Прелогом, другой недавно — фон Шлейером. Метод, предложенный Прелогом, характеризуется классической строгостью и последовательностью.

Беря в качестве исходного продукта довольно сложное соединение — диметиловый эфир бицикло- (1,3,3)-нонан-2,6-дион-3,7-дикарбоновой кислоты (8), Прелог решает последовательно задачи пристройки дополнительного метиленового мостика, восстановления карбонильных групп и удаления карбоксильных:

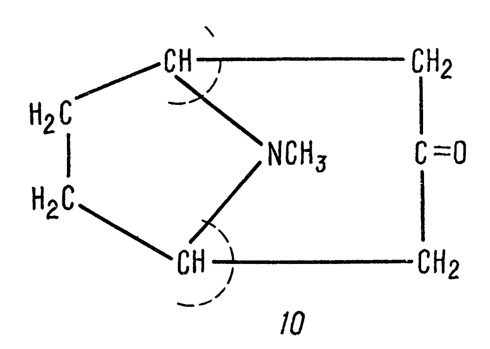
$$\begin{array}{ccc} OC & —CH— & CH_2 \\ | & | & | \\ CH_3OOCCH & CH_2 & HCCOOCH_3 \\ | & | & | \\ CH_2 & —CH— & CO \end{array} \qquad (8)$$

Элайл справедливо называет синтез, проведенный Прелогом, элегантным, хотя и мучительным. Но истинная красота там, где большой труд по ее созданию скрыт, где мы не видим пота творчества. Поэтому «мучительный» синтез лишен характера эстетического идеала, образца. К нему приближается синтез адамантана, предложенный фон Шлейером в 1957 г. Автор брал очень простое исходное вещество — циклопентадиен (9), который самопроизвольно превращается в димер (дициклопентадиен). Последний сперва каталитически гидрируется, а затем прямо изомеризуется до адамантана:

2 (9) $\longrightarrow$ [дициклопентадиен] $\xrightarrow{H_2}$ [тетрагидродициклопентадиен] $\xrightarrow{AlCl_3}$ 3

Глубина и неожиданность замысла у данного исследователя, простота синтеза или теории возникают не сами по себе, а лишь на основе более полного изучения объективных закономерностей самого объекта, более глубокого проникновения в его сущность. Инструмент химического исследования тогда звучит подлинно прекрасно, когда он настроен в согласии с оркестром природы. Это достигается в результате долгого исторического пути развития науки, обнаруживается подчас неожиданно. Замечательным примером этого является осуществленный Р. Робинсоном синтез алкалоида тропинона и возникшая на этой основе первая теория биогенезиса алкалоидов.

Тропинон (10) впервые был синтезирован Вильштеттером очень сложным, многостадийным путем из циклического кетона суберона. Синтез включал около 20 стадий. Р. Робинсон подошел



10

к проблеме иным путем. В своей статье он писал, что изучение формулы тропинона обнаруживает в ней такую степень симметрии и такую архитектуру, которые позволяют надеяться, что это основание может быть в конечном итоге с хорошим выходом получено в результате простой реакции из доступных материалов. При мысленном гидролизе по линиям, намеченным пунктиром, вещество может быть расчленено на янтарный альдегид, метиламин и ацетон, и это наблюдение подсказало направление атаки на проблему, которая завершилась прямым синтезом.

Взяв указанные соединения, Р. Робинсон осуществил синтез тропинона в одну стадию. Мы можем отметить уже упоминавшиеся ранее эстетические аспекты этого исследования: обнаружение специфической симметрии молекулы, замечательную творческую фантазию, позволившую мысленно расчленить структуру тропинона на такие фрагмены, из которых вещество удалось практически воспроизвести. Но в этой работе важен еще один момент, который придал ей особую эстетическую и познавательную ценность: метод синтеза тропинона совпал с биогенетическим принципом синтеза алкалоидов в тканях растений. Свобод-

ное исследование в конечном итоге отразило объективное движение самой природы.

Эффект пальцев. Органическая химия шаг за шагом приближает нас к познанию тайны природы — происхождения и сущности жизни. Пришла ли жизнь из космоса? Возникла ли она на Земле? Как образовались первичные кирпичики живого: аминокислоты, углеводы, неуклеотиды, жиры?

Существенной особенностью биохимических систем является присутствие асимметрических молекул, причем строго специфичных. Так, аминокислоты белков обычно имеют левую конфигурацию, а наиболее распространенные сахара (глюкоза, галактоза, манноза, рибоза, ксилоза) — правую. В ходе обычного химического синтеза левые и правые формы возникают с одинаковой вероятностью, что приводит к образованию оптически неактивных рацемических веществ. Обнаружение оптически активного вещества сразу же ставит вопрос: не принимала ли жизнь участие в его синтезе?

Время от времени из космоса на Землю прилетают неожиданные гости — метеориты. Среди них обнаружены углистые хондриты, содержащие углерод и некоторые органические вещества. Путем экстракции различными растворителями эти вещества удалось освободить от неорганических минералов, затем фракционировать на составляющие компоненты. И тут обнаружилось потрясающее явление: одна из фракций содержала оптически активные аминокислоты. Значит, исследованный хондрит — осколок планеты, на котором некогда была жизнь. Может быть, этой планетой был загадочный Фаэтон, разорванный силой притяжения Юпитера, а может быть, хондрит примчался из других звездных миров...

Все оказалось проще. Нашелся скептик, который поставил следующий эксперимент. Он взял в руку камень, а затем подверг его той же обработке, какую претерпел хондрит. После удаления всех неорганических веществ была выделена фракция, содержащая оптически активные аминокислоты. Откуда? Камень был взят рукой, и мельчайшие частицы белка с потом, с чешуйками кожи попали с пальцев экспериментатора на шершавую поверхность минерала. Речь шла о миллионных долях грамма вещества.

Гроза в колбе. В наши дни строго установлено, что в хондритах встречаются аминокислоты и некоторые другие биологически важные соединения, но не в оптически активной, а рацемической форме. Для их возникновения жизнь не нужна, но вопрос о путях их синтеза остается открытым. Во всяком случае, мы можем сделать вывод о том, что в космосе довольно обычным является возникновение элементарных кирпичиков биологических систем, они не редкость, не побочный продукт развития материи, а находятся на ее магистральном пути. Как же они образуются?

Углубляясь мыслью во тьму миллиардов лет, ученые пришли к выводу, что в первичной атмосфере нашей юной планеты могли

бушевать неистовые грозы, соединявшие, раскалывавшие, перестраивавшие сложные молекулы. И вот было решено воспроизвести этот процесс.

В стеклянной колбе метались молнии, рожденные катушкой Румкорфа. Они пронизывали газовое облако, сформированное из метана, воды, аммиака, водорода. Изучение атмосферы Юпитера, Сатурна подсказало такой состав первичной атмосферы Земли. Когда гроза утихла, в дело вмешались химики. Содержимое колбы проанализировали и обнаружили в ней оптически неактивную смесь биологически важных соединений, в том числе аминокислот: глицина, аланина, аспарагиновой и глутаминовой кислот, валина, серина и т. п. Быть может, именно так зарождались белковые вещества на Земле.

Но сложные живые системы состоят не только из белков. Как же возникают другие биологически важные соединения: углеводы, нуклеиновые кислоты, транспортирующие энергию, переносящие информацию от молекулы к молекуле?

Смерть рождает жизнь. «Поместите препарат в формалин» — такой совет обычно дают в тех случаях, когда собираются сохранить ткань, убив ее и вместе с нею все живое — гнилостные микроорганизмы, грибки, бактерии, вирусы. Итак, формалин уничтожает живое.

Но великий русский химик А. М. Бутлеров увидел в нем один из источников жизни: в растворах слабых оснований молекулы формалина, соединяясь друг с другом, образуют цепочки углеводов:

$$6H-C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} \rightarrow \begin{smallmatrix}O\diagdown\\ H\diagup\end{smallmatrix}C-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH$$

Известно, что формальдегид возникает при электрических разрядах в газах, содержащих углекислоту, как это обнаружено в атмосфере Венеры и Марса. Более того, формальдегид определили в космическом пространстве методами радиоастрономии.

Что касается нуклеиновых оснований, то их образование связано с возникновением в газовом разряде синильной кислоты и цианистого аммония — этих грозных носителей смерти.

Так, постепенно, проясняется картина начальных стадий биопоэза — процесса возникновения жизни. В нем еще много неясного, белых пятен и загадок, расшифровать которые может лишь исследователь, владеющий методами органической химии.

Молекулярные ископаемые. Французский палеонтолог Кювье в свое время гордился тем, что мог по одной ископаемой кости восстановить внешний облик вымершего животного и образ его жизни. Новейшая органическая химия позволила значительно расширить наши знания о древних формах живого, обнаружив молекулярные ископаемые. Проследим за одним из них, чтобы представить себе методы современных палеобиохимиков.

Несколько лет назад в Южной Африке найдены толщи древних пород, возраст которых, определенный радиоизотопным методом, оказался фантастическим: свыше трех миллиардов лет. Еще более удивительным было обнаружение в этих породах углистых веществ, из которых был выделен углеводород $C_{20}H_{42}$. Теория позволяет установить для данного углеводорода наличие 366 319 изомеров. Анализ показал, что выделенное соединение вполне однородно и имеет следующее строение:

$$H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-(CH_2)_2-\left(-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-(CH_2)_2-\right)_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

Но этот специфический углеводород (его именуют фитан) известен химикам: он образуется из спирта фитола, входящего в состав хлорофилла растений:

$$H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-(CH_2)_2-\left(-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-(CH_2)_2-\right)_2-CH_2-\overset{H_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2OH$$

Химики были вынуждены прийти к выводу, что хлорофилл, а следовательно, и фотосинтез существуют на Земле свыше трех миллиардов лет. Но дело этим не исчерпывается. Если взглянуть на молекулы фитола и фитана, то нетрудно увидеть в них повторяющиеся структурные единицы, состоящие из пяти атомов углерода и представляющие собой изопреноидные остатки:

$$C-\overset{C}{\overset{|}{C}}-C-C$$

Подобные группы обнаружены и в природном каучуке. Но исследование путей синтеза изопреноидных групп в тканях современных растений показало, что они образуются из ацетильных остатков CH_3CO, соединенных с особым белком — ферментом. Находка фитана в древних отложениях позволяет предположить,

что аналогичный фермент существовал на заре истории нашей планеты в первых организмах, которыми были поглощающие свет синезеленые водоросли.

Избиение бабочек. Современная наука раскрыла перед нами захватывающую картину химического богатства окружающего мира. Воздух уже не состоит из азота, кислорода и примесей трех-четырех газов. В нем в летучей форме представлены тысячи химических соединений: ароматы гвоздики и жасмина, каштана и ели, полыни и скунса.

Одни молекулы информируют самцов о присутствии самки, другие предупреждают о границе охотничьей территории стаи, третьи вызывают боевую тревогу в муравейнике, четвертые информируют пчелиную семью о медоносных лугах. Химическая борьба и содружество обнаружены в водах морей, рек, прудов, почвенных растворах. Так возникла химическая экология — наука о взаимоотношениях организмов с помощью особых химических веществ. Ее успехи были бы невозможны без органического анализа и синтеза.

Жестокий ущерб лесам наносит гусеница непарного шелкопряда, нашествие которой оставляет после себя обглоданные, опутанные липкой паутиной деревья. Было замечено, что самцы шелкопряда слетаются к местонахождению самки иногда за несколько километров. Оказалось, что самцы летят на запах какого-то вещества, выделяемого самкой. Тридцать лет понадобилось ученому Джекобсону, чтобы выделить это вещество и установить его строение. Для этого понадобилось поймать 500 000 самок непарного шелкопряда, из которых было получено 20 *мг* чистого аттрактанта гиптола следующего строения:

$$HOCH_2-(CH_2)_5-CH=CH-CH_2-\underset{\displaystyle |}{\overset{OCOCH_3}{CH}}-(CH_2)_5-CH_3$$

Ныне гомолог этого вещества синтезирован, и он используется в специальных ловушках, куда слетаются стремящиеся на запах самцы.

Родственники — конкуренты. Никого не удивляет, что различные молекулы могут обладать и разными, а то и прямо противоположными свойствами: кислоты — основания, окислители — восстановители, метаболиты — яды.

Однако в настоящее время твердо установлено, что противоположные свойства могут иметь молекулы, родственные по своему строению и обладающие лишь незначительными особенностями в строении. Со школьной скамьи известно, что члены гомологического ряда проявляют аналогичные свойства. Но вот при биохимических исследованиях обнаружилось, что малоновая кислота, ближайший родственник янтарной, будучи введенной в организм, выступает как ее антагонист, подавляет окисление

последней. Янтарная кислота — необходимый метаболит организма, а ее младший сосед в гомологическом ряду — антиметаболит.

$$CH_2\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

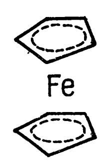
Отмеченное явление легло в основу создания учения об антиметаболитах и содействовало синтезу многих соединений с ценными свойствами. При замене карбоксильной группы в естественном метаболите *пара*-аминобензойной кислоты на сульфамидную удалось синтезировать группу мощных антимикробных препаратов (сульфидин, сульфадиазин, норсульфазол и др.), которые позволили вести успешную борьбу с такими грозными заболеваниями, как пневмония, менингит:

$$H_2N-C_6H_4-COOH \qquad H_2N-C_6H_4-SO_2NH_2$$

Замена водорода на галоген в молекулах некоторых естественных метаболитов позволила создать мощные средства борьбы с сорной растительностью.

К новым молекулярным формам. В своей многообразной деятельности химик так или иначе следует тем принципам организации молекулярных структур, которые обнаружены им в окружающей природе. Он — ее прилежный подмастерье, копирующий приемы работы. Однако на каком-то этапе человек перестает быть только учеником природы и пытается реализовать новые принципы организации материи, природе неизвестные.

Именно на этом пути в школе академика А. Н. Несмеянова были синтезированы многочисленные элементоорганические соединения железа — ферроцен и его производные, где атом металла соединен необычной связью с двумя остатками циклопентадиена:



В окружающем нас мире вообще не встречаются органические соединения железа. В последние годы химия добилась огромного успеха, синтезировав молекулы, в которых соединение частей осуществляется без химической связи вообще. Первый тип такого рода соединений — катенаны, где две части молекулы скреплены как звенья цепи; второй тип — ротаксаны — представ-

ляет собой гантель с двумя массивными концами, окруженную свободно висящим кольцом. Только спустя несколько лет после искусственного синтеза катенана удалось обнаружить подобную биохимическую структуру, аналогов же ротаксанов до сих пор не найдено:

Катенан *Ротаксан*

Органическая химия ныне представляет полной чудес таинственную пещеру, в которой фонарик знания освещает отдельные гроты и сталактиты, друзы кристаллов и гладь бездонных озер, многое же еще тонет в глубокой темноте. Здесь необъятное поле для смелых и пытливых исследователей.

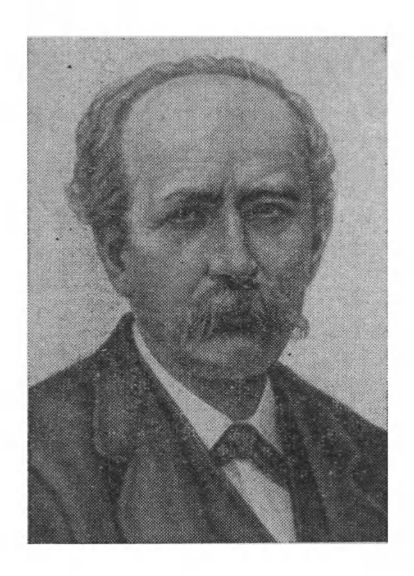
Г. В. Быков

ОРГАНИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ МАРСЕЛЕНА БЕРТЛО

Марселен Бертло, один из замечательных химиков прошлого, был исключительно одаренным и разносторонним человеком.

При выборе специальности после окончания учебного заведения М. Бертло некоторое время колебался между гуманитарными науками, медициной и химией. Но в конце концов, поступив в 1851 г. в качестве ассистента в одну из лучших лабораторий и получив возможность для самостоятельных занятий, он окончательно остановился на химии. Самые первые его опыты относятся к физической химии, но затем, около двадцати лет, он работал главным образом по органической химии. Много классических исследований М. Бертло провел и в других областях химической науки.

В конце 60-х годов XIX в. начались его работы по изучению теплового эффекта химических реакций. М. Бертло изобрел при-



Марселен Бертло
(1827—1907)

бор, названный калориметрической бомбой Бертло. С его помощью можно удобно и точно определять теплоту, выделяющуюся при горении органических веществ и при других реакциях.

В 1870 г. во время осады Парижа пруссаками М. Бертло был назначен председателем комитета ученых по защите Парижа. Сам он в этом комитете занимался изысканием средств для производства пороха в осажденном городе. В последующие годы, продолжая изучение взрывчатых веществ, М. Бертло разработал теорию взрывной волны.

Оригинальные работы М. Бертло выполнил в области неорганической, органической, биологической химии, агрохимии, химической кинетики и истории химии. Кроме того, им был написан ряд сочинений по философии и педагогике. Всего М. Бертло опубликовал около 1000 научных трудов, из них около 40 работ вышло отдельными книгами.

Несмотря на свою колоссальную научную деятельность, М. Бертло не был кабинетным ученым и принимал активное участие в политической жизни Франции. М. Бертло писал, что он был воспитан в республиканских традициях, под гром пушек и треск ружей, среди баррикад и восстаний эпохи Луи Филиппа, революции 1848 г. и июньских дней. После войны 1870—1871 гг. он был избран депутатом парламента, занимал пост главного инспектора высшего образования во Франции, был министром народного просвещения и иностранных дел.

Научная деятельность М. Бертло была широко признана во всем мире. Он был почетным членом почти всех академий наук, похоронен он в пантеоне — усыпальнице великих людей Франции.

Когда Бертло начал работать в области органической химии, еще крепко держалась вера в таинственную «жизненную силу», без которой якобы невозможно искусственное создание органических соединений. Его синтезы сыграли большую роль в опровержении этой виталистической «теории».

Успехами в синтетических работах М. Бертло обязан своей неутомимой изобретательности и мастерству экспериментатора. Эти успехи, несомненно, были бы еще больше, если бы он не оставался в течение долгих лет противником теории химического строения, позволившей химикам осуществлять органический

синтез по определенному плану, руководствуясь формулами строения.

Первая работа М. Бертло относится в 1851 г., когда он, разлагая этиловый спирт и уксусную кислоту при температуре красного каления, получил бензол, фенол и нафталин. Из этого наблюдения он сделал вывод о возможности синтеза указанных веществ из элементов, так как в то время был уже известен способ получения уксусной кислоты исходя из сероуглерода — продукта непосредственного соединения угля с серой.

В 1855 г. М. Бертло показал, что типичное органическое вещество — муравьиная кислота — может быть получено из неорганических веществ — оксида углерода (II) и воды при длительном нагревании в присутствии едкого кали:

$$CO + H_2O \xrightarrow{KOH} HCOOH$$

При сухой перегонке солей муравьиной и уксусной кислоты М. Бертло получил в 1864 г., кроме метана, этилен и его гомологи. Таким образом была доказана возможность синтеза углеводородов из элементов и разрушена стена, отделявшая в глазах химиков неорганическую химию от органической.

Кроме того, в 1856 г. он предложил способ получения метана, заключающийся в пропускании смеси сероуглерода и сероводорода над раскаленной медью:

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu \rightarrow CH_4 + 4Cu_2S$$

От углеводородов, как показал М. Бертло, возможен прямой переход к спиртам. В 1855 г. он наблюдал превращение этилена в этиловый спирт в присутствии серной кислоты. Кроме того, им был осуществлен переход от углеводородов к спиртам по другой схеме:

$$C_nH_{2n} \xrightarrow{HCl} C_nH_{2n+1}Cl \xrightarrow{H_2O} C_nH_{2n+1}OH$$

Таким образом, спирты и многочисленные их производные стало возможным получать из элементов.

К 1854 г. относится работа М. Бертло по синтезу жиров из глицерина и жирных кислот, причем было доказано, что глицерин может реагировать с одной, двумя или тремя молекулами кислоты.

Одно из производных глицерина — иодистый аллил — послужило М. Бертло и его сотруднику де Лука (1855) для синтеза аллилового горчичного масла, встречающегося в связанном состоянии в некоторых сортах горчицы:

$$C_3H_5I + KSCN \rightarrow C_3H_5NCS + KI$$

По этой же реакции аллил-горчичное масло получил в том же году, независимо от Бертло, Н. Н. Зинин.

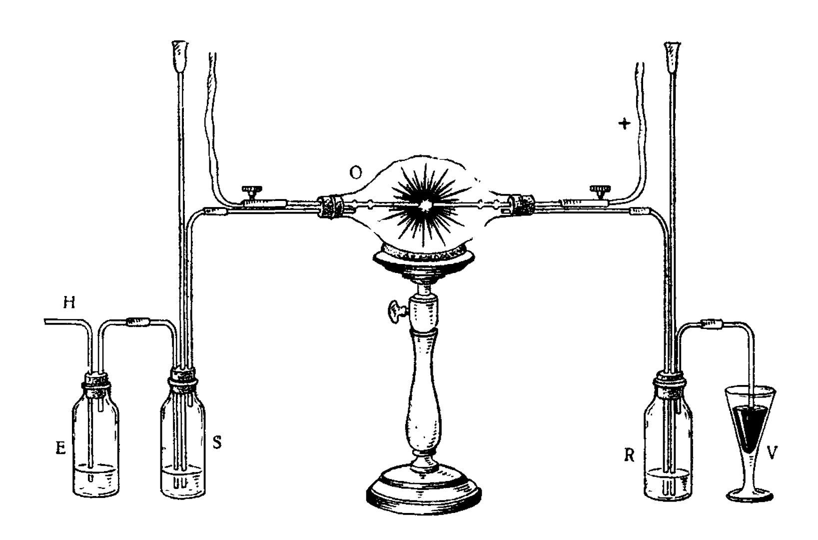


Рис. 36. Синтез ацетилена (рисунок из книги Бертло).

Кроме того, М. Бертло осуществляет классический синтез ацетилена. Ацетилен был получен им с помощью электрической дуги между угольными электродами в атмосфере водорода (рис. 36):

$$2C + H_2 \rightarrow C_2H_2$$

Этот простой синтез имел очень важное значение, так как был первым примером синтеза углеводорода непосредственно из элементов.

Ацетилен в свою очередь послужил основой для синтеза многих органических соединений. М. Бертло показал возможность его превращения в этилен и этан (при действии водорода в момент выделения):

$$C_2H_2 \xrightarrow{H} C_2H_4 \xrightarrow{H} C_2H_6$$

в уксусную и щавелевую кислоты (окисление перманганатом):

$$C_2H_2 \xrightarrow{KMnO_4} (COOH)_2$$

в синильную кислоту (под влиянием электрических разрядов):

$$C_2H_2 + N_2 \rightarrow 2HCN$$

Однако важнейший синтез из ацетилена был осуществлен М. Бертло в 1886 г., когда он, пропуская ацетилен через раскаленную стеклянную трубку, получил бензол:

$$3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$$

При подобных же условиях он провел и ряд других синтезов: из смеси бензола с метаном и его гомологами он получил толуол и другие гомологи бензола, из бензола и этилена — стирол и нафталин, из бензола — дифенил, из толуола — антрацен, из бензола и аммиака — анилин и т. д.

М. Бертло предложил в качестве очень удобного восстановителя раствор иодистоводородной кислоты. Этим способом можно перейти от кислород- и азотсодержащих органических соединений к углеводородам и от ароматических углеводородов к циклопарафинам. При этом, однако, происходит изомеризация цикла:

$$C_6H_6 \ (\text{бензол: } CH=CH-CH=CH-CH=CH, \text{ цикл}) \xrightarrow{HI} H_2C-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2 \ (\text{цикл})$$

что ускользнуло от внимания М. Бертло и было установлено русскими химиками.

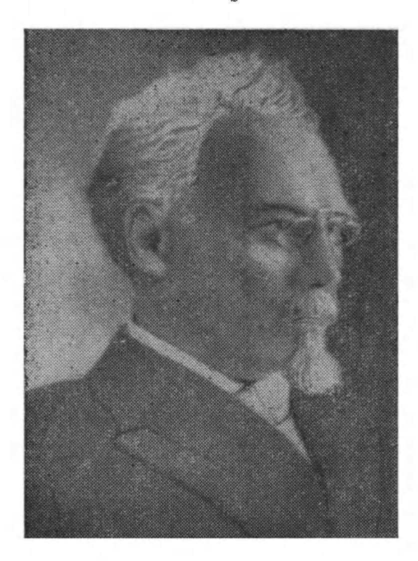
Синтезы М. Бертло впоследствии были неоднократно усовершенствованы другими химиками и получали нередко техническое применение. Так, например, Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский нашли, что образование бензола из ацетилена идет в более мягких условиях и с хорошим выходом, если в качестве катализатора брать активированный уголь. Современный технический способ получения муравьиной кислоты — пропускание оксида углерода (II) через нагретую гидроокись натрия под давлением — является усовершенствованием первоначального метода М. Бертло. Метод получения этилового спирта из этилена был усовершенствован А. М. Бутлеровым, предложившим проводить реакцию при повышенной температуре; по способу М. Бертло — А. М. Бутлерова получают сейчас этиловый спирт в промышленности.

Книга М. Бертло «Органическая химия, основанная на синтезе», в которой он подвел первые итоги своих синтетических работ, вышла в 1860 г. В следующем году А. М. Бутлеров впервые изложил в докладе «О химическом строении веществ» основные положения теории химического строения. Синтезам М. Бертло и теории химического строения А. М. Бутлерова органическая химия обязана своим превращением в науку по преимуществу синтетическую, какой мы ее знаем в настоящее время.

П. Ф. Буцкус

МИХАИЛ ГРИГОРЬЕВИЧ КУЧЕРОВ

Трудно найти другого такого химика, который, опубликовав в печати сравнительно небольшое число научных трудов (всего около 30), так прославил бы русскую химию. Таким был Михаил Григорьевич Кучеров, открывший



М. Г. Кучеров
(1850—1911)

реакцию, носящую его имя, — гидратацию ацетилена в уксусный альдегид.

М. Г. Кучеров родился 22 мая 1850 г. В 1871 г. он окончил Петербургский земледельческий институт (позднее переименованный в Петербургский лесной институт). Профессор Н. Н. Соколов пригласил его в 1872 г. на должность лаборанта, затем ассистента. Лишь в 1891 г. он занял место доцента, а в 1903 г. 53 лет был утвержден профессором.

Путь научной деятельности М. Г. Кучерова был труден. Химия в Лесном институте в те годы считалась второстепенным предметом, поэтому не легко было заниматься самостоятельно найденной и оригинальной, но вместе с тем новой в институте областью исследования. Между тем осложнялась и личная жизнь ученого, испытывались большие материальные затруднения. Он похоронил двух дочерей и жену. Михаил Григорьевич остался с тремя маленькими детьми, старшему из которых пошел шестой год. Это заставляет М. Г. Кучерова искать побочных заработков, и с 1885 г. он дополнительно работает в лаборатории анализа спирто-водочных изделий Министерства финансов.

В этой лаборатории он провел исследования фальсификации виноградных вин производства российского купечества, выпускавшихся под пышными марками «Шпанское вино», «Развлечение царицы Тамары» и др. Как в лаборатории, так и на заводах большие работы были проведены по очистке и перегонке спирта-сырца и определению в нем содержания эфиров и сивушных масел. Все эти работы «практического» характера мало оставляли времени для исследований в области «чистой химии», по терминологии Кучерова.

М. Г. Кучеров известен работами в области непредельных углеводородов.

Толчком для этих исследований послужила работа К. М. Зайцева и Г. Н. Глинского, показавших, что взаимодействие бромистого винила с влажным ацетатом ртути ведет в конечном счете к образованию уксусного альдегида.

Можно было бы предположить, что здесь в результате взаимодействия бромистого винила с водой образуется неустойчивый виниловый спирт, изомеризующийся в уксусный альдегид:

$$CH_2{=}CH{-}Br \xrightarrow[-\,HBr]{+\,H_2O} CH_2{=}CH{-}OH \rightarrow CH_3{-}C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \diagdown H}{}}$$

Однако исследования М. Г. Кучерова показали, что такой механизм реакции маловероятен. В отличие от галогеноалкилов с галогеном, стоящим у углерода с простой связью, галогеноалкилы с галогеном, стоящим у углерода с кратной связью, трудно вступают в реакции замещения. В бромистом виниле связь атома брома с углеродом прочна.

Тогда М. Г. Кучеров предположил другой механизм реакции, согласно которому бромистый винил диссоциирует на бромистый водород и ацетилен, а последний в присутствии солей ртути гидратируется водой:

$$CH_2{=}CH{-}Br \xrightarrow[-HBr]{} CH{\equiv}CH \xrightarrow{+\,H_2O} CH_2{=}CH{-}OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \diagdown H}{}}$$

Проведенный опыт гидратации ацетилена блестяще подтвердил предположение ученого: в результате процесса получался уксусный альдегид:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \rightarrow CH_3{-}C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \diagdown H}{}}$$

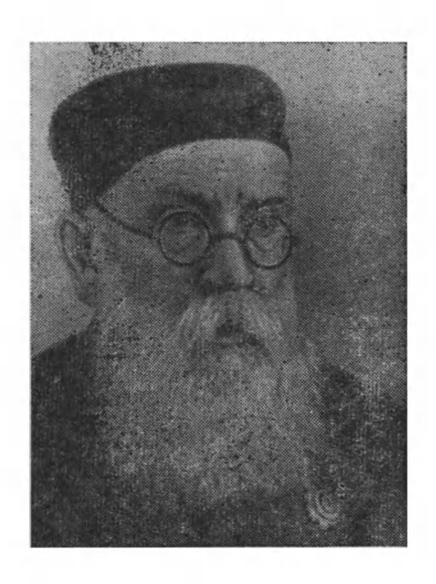
Реакция, открытая в 1881 г., была названа реакцией Кучерова.

Гидратацию обычно проводят в кислой среде водного или водно-спиртового раствора в присутствии солей двухвалентной ртути. Ацетальдегид, например, получают, пропуская ацетилен в горячий раствор сульфата ртути в разбавленной серной кислоте.

Механизм реакции Кучерова до сих пор точно не установлен.

В 1909 г. Кучеров опубликовал свою последнюю работу, в которой показал, что гидратация ацетилена идет также в присутствии солей других металлов (магния, цинка и кадмия). Но в этом случае необходима более высокая температура (130—150 °С), чем при наличии солей ртути. Кроме того, он установил, что свойство солей гидратировать ацетилен выражено тем сильнее, чем больше атомная масса металла.

Реакция Кучерова получила дальнейшее логическое развитие в работах академика А. Е. Фаворского и его учеников. Они



А. Е. Фаворский
(1860—1945)

показали, что в присутствии катализатора — плавленного едкого кали — к ацетилену присоединяются также и спирты с образованием устойчивых простых эфиров неустойчивого винилового спирта:

$$CH{\equiv}CH + R{-}OH \rightarrow CH_2{=}CH{-}OR$$

Предпосылки для промышленного осуществления реакции Кучерова появились лишь после открытия в конце прошлого столетия дешевого пути производства ацетилена (нашли способ приготовления карбида кальция из извести и угля). Первая промышленная установка для гидратации ацетилена, по реакции Кучерова, появилась в 1914 г., т. е. через 33 года после открытия реакции.

C_2H_5OH *этиловый спирт*

CH_3COOH *уксусная кислота*

$(CH_3CO)_2O$ *ангидрид уксусной кислоты*

$CH_3{-}(CH_2)_2\,CH_2OH$ *бутиловый спирт*

$CH_3{-}C{\lessgtr}^{O}_{H}$ *Уксусный альдегид*

$CH_3{-}CO{-}CH_3$ *ацетон*

$CH_3{-}(CH_2)_3{-}CH(C_2H_5){-}CH_2OH$ *2-этиленгексиловый спирт*

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ *бутадиен*

Рис. 37. Синтезы на основе уксусного альдегида.

Гидратация ацетилена является старейшим и наиболее важным процессом для промышленности основного органического синтеза. Реакция Кучерова осуществляется сейчас в промышленных масштабах во всех странах мира. В настоящее время она очень широко применяется для технического получения уксусного альдегида — важного промежуточного продукта крупнотоннажного органического синтеза. Из уксусного альдегида получают уксусную кислоту и ее ангидрид, ацетон, этиловый и бутиловый спирты, 2-этилгексиловый спирт, эфиры которого с двухосновными кислотами являются низкозастывающими компонентами смазочных масел, и, наконец, бутадиен, применяемый для производства синтетического каучука (рис. 37).

М. Г. Кучеров любил молодежь и всегда помогал начинающим ученым. В 1885 г. Русское физико-химическое общество присудило ему премию имени Н. Н. Соколова в размере 500 рублей. Через 18 лет, когда материальное положение Михаила Григорьевича улучшилось, он возвратил эту сумму президенту химического общества Н. Н. Бекетову с объяснением, что, оставляя за собой самое драгоценное во всякой почетной награде — оказанную ею высокую честь, он просит материальный состав премии использовать еще раз для поддержки молодых исследователей.

13 июня 1911 г. не стало талантливого ученого, одного из лучших мастеров органического синтеза, человека прекрасных душевных качеств, большого таланта и исключительной трудоспособности, глубоко преданного науке и своему народу.

Б. В. Бызов

ИЗ ИСТОРИИ ПРИРОДНОГО КАУЧУКА

ОТКРЫТИЕ КАУЧУКА

Человек встречался с каучуком давно. В силезских бурых углях найдено смолистое вещество, весьма похожее на каучук. Это показывает, что в каменноугольный период в Средней Европе произрастали деревья, содержащие в себе каучуконосные каналы.

В тропических же странах еще и сейчас остались деревья, дающие каучук. Следовательно, в этих странах человек давно должен был познакомиться с ними. Однако древний мир, о котором сохранилось много памятников, не оставил нам никаких сведений о каучуке. Даже Египет, сосед тропической Африки, по-видимому, каучука не знал. В тропических же странах Америки, в Мексике например, сохранились раскопки, в которых найдены были резиновые мячи. Эти мячи служили для ритуальных целей. По всей вероятности, особое свойство каучуковых мячей отскакивать от твердых поверхностей послужило поводом считать этот

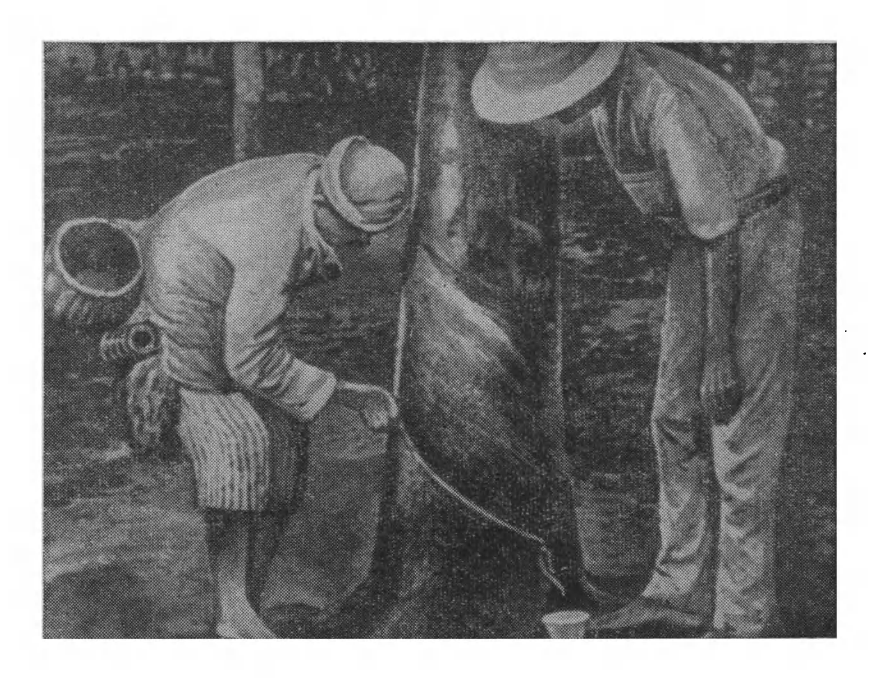


Рис. 38. Подсечка гевеи.

материал чудесным. За такой игрой в мяч застали спутники Колумба жителей острова Гаити. Любопытно отметить, что эта игра сохранилась у них и до сего времени. Европейцы, конечно, тоже были поражены необычными свойствами мяча и стали расспрашивать, откуда берется такое странное вещество. Полученные сведения записаны в трудах испанских историков начала XVII в., и из них мы узнали, что вещество, из которого делают мячи, получается из сока особого дерева. По-видимому, испанцы удовлетворялись этим и не простирали далее своего любопытства. Образцы каучука были привезены в Европу и хранились в музеях как редкость.

Спустя сто лет, в первой четверти XVIII в., французская академия наук снарядила в Южную Америку экспедицию для измерения длины меридиана. В состав экспедиции вошел энергичный ученый Ла-Кондамин, который решил воспользоваться пребыванием в новых странах, чтобы подробно изучить их достопримечательности. Заинтересовавшись каучуком, он очень подробно разузнал о его добыче и применении в Бразилии. Его записки очень поучительны в этом отношении. Они вышли в 1735 г., и из них мы узнаем следующее. Дерево, из которого добывался каучук, носит название Hevè. При подсечке его вытекает белый млечный сок, высыхающий на воздухе и темнеющий при этом (рис. 38). Применение сока сводится к пропитке тканей для при-

дания им водонепроницаемости, изготовлению факелов из засохшей смолы, а также к получению особых бутылочек в виде спринцовок. Эти спринцовки, или, как их называют по-португальски «серинги», выделывались таким образом, что глиняная форма в виде груши обмазывалась соком дерева гевеи и затем коптилась в теплом дыму костра. Когда один слой обсыхал, повторяли обмазку снова и покрывали первоначальную спринцовку новым слоем каучука до тех пор, пока не достигалась желаемая толщина стенок. По окончании формирования спринцовки внутреннюю глину разминали в воде и удаляли, после чего получался полый эластичный сосуд, из которого можно было выбрасывать воду на большую высоту...

НАЧАЛО ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАУЧУКА

В Англии, когда начали вводить газовое освещение в городах, на газовых заводах начало скапливаться довольно много жидких побочных продуктов сухой перегонки каменного угля. Эти продукты под названием сольвент-нафты оказались растворяющими каучук; в силу этого один из фабрикантов по фамилии Макинтош закупил всю эту сольвент-нафту с газовых заводов города Глазго с целью использовать ее для изготовления непромокаемой одежды. Растворяя в ней каучук, он покрывал такими растворами ткани. От его имени непромокаемые пальто с того времени носят назнание макинтошей. Однако вскоре пришлось убедиться, что при всей своей полезности изготовленная таким образом одежда страдает существенными недостатками. Они заключались в том, что при холодной температуре ткань становилась жесткой и ломкой, а при нагревании, наоборот, делалась липкой и неудобной. Кроме того, масла, жиры, нефть, скипидар и другие жидкости легко ее портили. Все эти недостатки не удивительны нам теперь, так как мы знаем, что сырой, невулканизированный каучук обладает ими в полной мере.

Помимо изготовления тканей, резиновая промышленность развивалась и другими путями. Описание Ла-Кондамином способа получения бутылок и обуви маканием соответствующих глиняных и деревянных форм в каучуковый млечный сок побудило к использованию форм в промышленном масштабе. Началось это так. До 1823 г. о галошах никаких известий нет. В этом же году некий Томас Уэльс из Бостона привез как курьез несколько пар бразильских галош. Они, однако, не встретили доверия к себе. При нагревании они растягивались чуть ли не до колен и вообще служили поводом к насмешкам и карикатурам. Уэльс не упал духом, он послал в Бразилию хорошие колодки, и уже с 1824 г. новые галоши начинают понемногу находить сбыт. В промежуток между 1836 и 1850 гг. таких галош было вывезено из Бразилии в Нью-Йорк 1 518 832 пары, а в Европу — 853 741 пара. Нечего говорить,

что эти галоши ничего не имели общего с современными, так как способ получения их состоял в следующем. Деревянная колодка по форме сапога погружалась в млечный сок, вынималась и обсушивалась копчением в горячем дыму костра. Операция эта повторялась до тех пор, пока не получался достаточно толстый слой, примерно около 1,5 *мм*. Под конец резцом наносился рисунок на наружную поверхность, и галоша была готова. Так как и в этом случае галоша не вулканизировалась, то она тоже обладала всеми свойствами и вместе с тем техническими недостатками сырого каучука. Она была недостаточно эластична, чутка к переменам температуры, особенно при нагревании становилась липкой и мягкой и растворялась во многих жидкостях.

Бутылочки, изготовлявшиеся в Бразилии аналогичным способом, послужили материалом для других изделий. Привезенные в Европу, они разрезались на пластинки определенного формата. Из подобных пластинок, продававшихся в магазинах в таком виде, каждый выделывал по мере надобности прокладки, трубки и тому подобные неприхотливые изделия. Вскоре оказалось, что, для того чтобы эти пластинки не липли, их полезно было посыпать минеральными порошками, серой или тальком...

ИЗОБРЕТЕНИЕ СПОСОБА ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА

Все же количество каучука, потреблявшегося в виде пластин во всем мире, оставалось очень небольшим. Имеющиеся статистические сведения указывают, что в 1827 г. мировое потребление каучука равнялось всего-навсего трем тоннам.

В 1839 г. Гудьир, торговавший в Америке пластинами, изготовленными, как было описано выше, уронил на горячую еще плиту одну из пластин, лежавших на полке. Сперва он не заметил этого, но когда увидел свою пластину лежащей на горячей плите, очень испугался, так как ему было известно, что при нагревании каучук становится липким, и если нагревание настолько сильно, что каучук расплавился, то обратно он уже не возвращается в первоначальное состояние. Естественно поэтому, что Гудьир быстро схватил пластинку с плиты и начал мять ее, чтобы убедиться, насколько она пострадала от нагревания. Удивлению же его не было границ, когда он убедился, что пластинка вовсе не размягчилась и не испортилась, а, наоборот, стала весьма эластичной и упругой и потеряла растворимость в прежних своих растворителях. Зная, что его пластинка содержала, помимо каучука, примесь серы и глета, Гудьир сразу сообразил, чем вызвано изменение, произошедшее в каучуке и насколько оно важно; впоследствии он взял патент на техническое использование этого явления. Способ такого превращения каучука, который мы называем вулканизацией, заключался в том, что каучук смешивался с порошкообразной серой и другими примесями в тестообразную

массу, после чего сформированная масса подвергалась нагреванию. После вулканизации каучук становился неизмеримо прочнее первоначального, и таким образом стало возможным избавиться от тех недостатков сырого каучука, которые до сих пор препятствовали его применению.

РАЗВИТИЕ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Для того чтобы показать развитие резиновой промышленности, приведем количества потребляемого в мире каучука за отдельные годы:

Год	Количество каучука, в *т*	Год	Количество каучука, в *т*
1827	3	1913	108 440
1856	1000	1918	296 579
1870	3600	1923	435 000
1900	53 890	1929	707 000

Мы видим, что за истекшие сто с небольшим лет создалась вся резиновая промышленность и достигла сейчас грандиозных размеров... [1]

Сущность резинового производства заключается в том, что сырой каучук подвергается разминанию на вальцах в мягкую пластическую массу. К ней добавляют затем необходимые примеси, в результате чего получается тесто, прокатываемое в листы, которые и являются исходным материалом для большинства изделий. Отдельные конфекционные мастерские, получающие листы резиновой смеси, различными ручными или механическими способами формуют сырое изделие, которое затем подвергается вулканизации. Последняя заключается в нагревании заготовленного изделия в прессе, котле или печи, после чего оно готово для пользования им. В этом отношении резиновое производство можно уподобить керамическому делу или хлебопечению. В керамическом производстве, например, заготовленная соответствующей обработкой глина формуется в кирпичи или посуду, которые затем обжигаются в печи. При хлебопечении также сперва заготовляют тесто должным образом, формуют хлеб и затем выпекают его при высокой температуре...

---

[1] В настоящее время даже в такой, сравнительно небольшой машине, как легковой автомобиль типа ФИАТ-124, количество резиновых технических деталей составляет около 460 штук (288 наименований). Для некоторых американских легковых автомобилей среднего класса типа «Плимут» или «Додж» это количество составляет 550—600 штук. Для резиновых деталей современного легкового автомобиля требуется около 20 типов и разновидностей каучуков общего и специального назначения. (Сост.)

А. И. Якубчик

СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛЕБЕДЕВ

Сергей Васильевич Лебедев родился 13 июля (ст. стиля) 1874 г. в Люблине. На девятом году жизни он потерял отца, семья переехала в Варшаву. В 1885 г. Лебедев поступил в 1-ю варшавскую гимназию. У него очень рано определился интерес к химии. Шестнадцати лет он решил, что будет химиком.

В 1895 г. С. В. Лебедев окончил гимназию и той же осенью поступил в Петербургский университет на физико-математический факультет.

Во второй половине 1897 г. в лаборатории А. Е. Фаворского он начал свою дипломную работу. В этой лаборатории С. В. Лебедев нашел чрезвычайно благоприятную обстановку для развития своих природных качеств ученого, а непосредственное общение с А. Е. Фаворским сыграло большую роль в выборе области самостоятельных исследований...

В 1899 г. С. В. Лебедев принимал участие в студенческих волнениях, был арестован и выслан из Петербурга.

В 1900 г. С. В. Лебедев окончил университет с дипломом первой степени, но исследовательскую работу ему пришлось временно прекратить, так как не был оставлен при университете.

После недолгой работы на заводе Жукова С. В. Лебедев перешел в комиссию по исследованию рельсовой стали при Институте инженеров путей сообщения. Там он собрал обширный материал, который был опубликован в сборнике «Труды рельсовой комиссии при Институте инженеров путей сообщения» (1905—1906). За эту работу жюри Международной выставки железнодорожного дела в Милане 2 марта 1907 г. присудило ему золотую медаль.

В 1902 г. С. В. Лебедев вернулся в Петербургский университет, куда он был приглашен лаборантом отделения технической и аналитической химии.

Летом 1903 г. С. В. Лебедев вместе с В. Я. Курбатовым совершил поездку за границу. Вернувшись из-за границы, он занялся исследовательской работой, но ее пришлось скоро прервать, так как осенью 1904 г. он был мобилизован и направлен в пехотный полк в Новую Александрию. В августе 1905 г. он вернулся в Петербург, но до конца 1905 г. оставался на военной службе, будучи прикомандирован к пороховому заводу.

Весной 1906 г. С. В. Лебедев уехал за границу. Он работал в Париже у профессора В. Анри в Сорбонне. Там он проделал физико-химический практикум и приступил к исследованию полиморфизма серы.

Осенью, по совету А. Е. Фаворского, он занялся исследованием полимеризации непредельных органических соединений...

11 декабря 1908 г. С. В. Лебедев сделал на заседании химического общества предварительное сообщение о скоростях

полимеризации эфиров акриловой кислоты.

Большие трудности экспериментального характера помешали продолжать эту работу, полученные же им тогда результаты представлялись ему настолько важными для понимания механизма полимеризации, что в конце 1933 г. он опять вернулся к этой работе.

С. В. Лебедев
(1874—1934)

Во второй половине 1908 г. он приступил к исследованию полимеризации двуэтиленовых углеводородов. Эта область была обширна, мало исследована и требовала много труда, выдержки и искусства экспериментировать. Он весь ушел в работу. Все в его жизни было подчинено ее интересам.

В декабре 1909 г. на заседании химического общества С. В. Лебедев сделал первый доклад о полимеризации двуэтиленовых углеводородов, в котором ясно показал, что нашел свой оригинальный путь в научно-исследовательской работе. С большой целеустремленностью все последующие годы своей жизни С. В. Лебедев шел по этому пути, приведшему его к синтезу каучука и к промышленному его использованию. Его работа была ценным вкладом в науку. Она устанавливала основные положения термополимеризации углеводородов типа дивинила (бутадиена) и обогащала эту область обширным, совершенно оригинальным экспериментальным материалом.

На том же заседании он демонстрировал каучукоподобный термополимер дивинила. Это был знаменательный факт в истории синтетического каучука.

С. В. Лебедев в 1908—1909 гг. впервые получил и исследовал дивиниловый каучук. Этой работой он заложил основы создания промышленности дивинилового каучука в СССР, и впоследствии им был разработан промышленный способ получения дивинила непосредственно из спирта. Его исследования в области непредельных углеводородов послужили фундаментом, на котором в СССР была создана впервые в мире промышленность дивинилового каучука; при его непосредственном участии создавалась эта промышленность и осваивала результаты его многолетних исследований...

7 апреля 1913 г. С. В. Лебедев защитил магистерскую диссертацию. Диссертация была насыщена четким, искусно поставленным экспериментом и установила ряд основных положений, признанных теперь законами термополимеризации двуэтиленовых углеводородов.

За исследования в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов Российская академия наук в 1914 г. присудила ему большую премию и почетную золотую медаль.

Для того чтобы полнее понять характер С. В. Лебедева как исследователя, безраздельно отдавшего себя науке, необходимо учесть условия, в которых протекала его научная деятельность, и отдать себе отчет о том, какая громадная по объему и значительная по результатам работа была выполнена им на протяжении только 4 лет.

В то время как за границей работы Гарриеса, Гофмана, Мэтьюса и других исследователей в области синтеза каучука субсидировались промышленностью, исследования С. В. Лебедева, несмотря на их оригинальность и очевидную ценность, не нашли поддержки в царской России, и только Советская власть создала возможность для их широкого развития и промышленного использования. Советским правительством были отпущены значительные средства на развитие этих работ, и все дело было окружено большим вниманием со стороны советских и партийных организаций и особенно С. М. Кирова.

С. В. Лебедев никогда не обладал большим запасом физических сил. Человек с хрупким здоровьем, впечатлительный, но всегда сдержанный и корректный, он, работая очень напряженно, все силы свои отдавал науке.

В 1913 г. он был избран приват-доцентом Петербургского университета и с осени 1913 г. начал читать «Современное состояние и значение учения о валентности».

Приват-доцент-химик в Петербургском университете не имел лаборатории, и, для того чтобы сохранить возможность вести научно-исследовательскую работу, он, ученый, уже блестяще проявивший себя оригинальными исследованиями, должен был по-прежнему нести обязанности ассистента качественного анализа и поэтому не имел достаточной независимости в лаборатории.

В 1913 г. он был избран профессором Психоневрологического института по кафедре органической химии, а в 1915 г. — профессором Женского педагогического института (ныне им. А. И. Герцена), где читал органическую химию до 1922 г.

В 1914 г. он начал читать в Петербургском университете курс гетероциклических соединений. Чтение лекций тяготило его, так как они нарушали сосредоточенность, необходимую в исследовательской работе. Хотя читать лекции он не любил, но они были содержательны и систематичны, в них выразительно было подчеркнуто существенное...

В начале первой мировой войны возникла большая потребность в толуоле для военных целей. С. В. Лебедев с 1912 г. состоял заведующим химической частью завода «Блаугаз», и ему как сотруднику этого завода пришлось принять деятельное участие в изыскании способов получения толуола из нефти...

В конце 1916 г. С. В. Лебедев был избран, а 3 марта 1917 г. утвержден профессором Военно-медицинской академии по кафедре общей химии. Он занял кафедру и тем самым получил возможность развернуть свою исследовательскую работу, а в университете С. В. Лебедев сохранил за собой чтение курса гетероциклических соединений.

Кафедра общей химии Военно-медицинской академии имела славное прошлое. В ней работали Н. Н. Зинин и А. П. Бородин, и она пользовалась большим авторитетом. Но с течением времени кафедра пришла в упадок. Исследовательская работа почти замерла, а учебное дело было поставлено очень плохо.

С. В. Лебедев со свойственным ему темпераментом и твердостью принялся за восстановление кафедры общей химии и в течение нескольких лет с честью и большим успехом выполнил это. Хозяйство кафедры и ее оборудование были приведены в порядок, а учебная и научно-исследовательская работа поднята на большую высоту...

С. В. Лебедев был человеком долга, большой культуры и широкого круга интересов. Он был очень самобытен и не для всех был сразу понятен, но тех, кто его знал, он покорял и увлекал своей целеустремленностью и преданностью работе. Многие эксперименты он проводил сам, вся работа его учеников проходила при близком, непосредственном его участии. Очень внимательно он относился к условиям и обстановке опыта. Он не жалел времени на сборку приборов и был очень остроумным конструктором и искусным мастером в этом деле. Многие приборы в химической лаборатории Военно-медицинской академии были сконструированы и собраны его руками. Он делал это с увлечением, заботясь не только о хорошей работе прибора, но и о внешнем его виде. С большой ловкостью и мастерством выполнял он обязанности стеклодува, механика, монтера и т. п., и учеников своих он приучил так же работать, часто говоря, что хороший химик должен стремиться все уметь делать и мастерить, чтобы не быть беспомощным в лаборатории.

С. В. Лебедев работал с большим темпераментом. Все, что он делал, было для него самым главным в тот момент, и поэтому результаты его деятельности были так полноценны и значительны. С. В. Лебедев был очень требователен к себе и к другим и опубликовывал только те научные труды, в которых он был вполне уверен, и то после тщательной и продолжительной обработки их.

С. В. Лебедев с учениками выполнил в химической лаборатории Военно-медицинской академии многочисленные опыты по

полимеризации непредельных углеводородов, каталитической гидрогенизации непредельных органических соединений и по изучению действия флоридина на непредельные углеводороды; там же он разработал способ получения дивинила непосредственно из спирта. Исследование полимеризации ацетиленовых и этиленовых углеводородов, начатое еще в университетской лаборатории, он продолжал в Военно-медицинской академии.

В 1925 г. С. В. Лебедеву было предложено организовать в Ленинградском университете лабораторию по переработке нефти, призванную готовить химиков для нефтяной промышленности.

В 1925—1928 гг. им совместно с многочисленными учениками был выполнен в области химической переработки нефти цикл работ по силикатной очистке нефтепродуктов и по пирогенизации нефтяных фракций на предмет получения изопрена и дивинила — углеводородов, из которых могут быть получены синтетические каучуки. Его труды по пиролизу нефтяных фракций внесли много ясности и определенности в вопрос получения дивинила из нефти. За недолгие годы существования нефтяной лаборатории С. В. Лебедев воспитал в ней группу химиков, которые впоследствии под его руководством участвовали в дальнейшей разработке его способа получения синтетического каучука из спирта.

Нефтяная лаборатория в 1928 г. была преобразована в лабораторию синтетического каучука, и на ее долю выпала почетная роль участвовать под руководством С. В. Лебедева в работе по созданию промышленности синтетического каучука (цветн. табл. II).

Необходимость создания сырьевой базы резиновой промышленности, независимо от импорта, побудила ВСНХ в начале 1926 г. объявить конкурс на лучший способ получения синтетического каучука. Последний срок представления предложений был назначен на 1 января 1928 г. Условия конкурса были жесткие. Кроме описания способа получения и представления 2 *кг* синтетического каучука, требовалась разработанная схема заводского производства. С. В. Лебедев не остался безучастным к призыву правительства. Он организовал группу из семи химиков и вместе с ними занялся изысканием способа получения синтетического каучука.

В середине 1927 г. определился успех в работе. Предстояла еще нелегкая задача — получить 2 *кг* каучука в условиях небольшой и не вполне приспособленной для этих работ лаборатории.

С большим напряжением сил всех участников работы на конкурс, благодаря опыту С. В. Лебедева и его личным качествам, к намеченному сроку были получены 2 *кг* натрий-дивинилового каучука. 30 декабря 1927 г. полученный каучук вместе с описанием способа С. В. Лебедева под девизом «Диолефин» был отправлен жюри конкурса...

В 1930 г. в Ленинграде был построен Опытный завод (ныне завод имени академика С. В. Лебедева). При заводе была организована большая исследовательская лаборатория, богато обеспеченная оборудованием.

С. В. Лебедев был руководителем и вдохновителем всех работ завода и лаборатории. Его воля, энтузиазм и важность поставленной цели объединили и увлекли большой коллектив работников на борьбу за советский каучук.

Первые изделия из натрий-дивинилового каучука были приготовлены работниками Опытного завода под непосредственным руководством С. В. Лебедева. Покрышки из синтетического каучука показали, что по эксплуатационным качествам они не уступают покрышкам из натурального каучука.

В настоящее время изготовление в массовом производстве изделий из натрий-дивинилового каучука доказало, что этот каучук в ряду главнейших изделий заменил природный кучук.

Постановлением правительства СССР от 7 августа 1931 г. С. В. Лебедев был награжден орденом Ленина за «особо выдающиеся заслуги по разрешению проблемы получения синтетического каучука...»

В 1928 г. С. В. Лебедев был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР, а в 1932 г. — действительным членом, и под его руководством была создана в Академии наук лаборатория высокомолекулярных соединений.

Научный темперамент С. В. Лебедева и его жажда к дальнейшей работе не ослабевали с годами, а наоборот, приобретали все более стремительный характер. Болезнь оборвала его жизнь в расцвете творческих сил в 1934 г.

А. Ф. Платэ

СОВРЕМЕННАЯ НЕФТЕХИМИЯ

Нефтехимия за последние 15—20 лет оформилась как самостоятельная область химической науки. Главной целью ее является создание научных основ процессов переработки нефти и газа в продукты высокой ценности. Нефтехимия стала составной частью химии нефти, которая раньше занималась лишь изучением состава, физических, химических свойств нефти и нефтяных газов.

Нефтехимическая промышленность производит мономеры для новых органических материалов — синтетических волокон, каучука, смол, пластмасс, а также моющие средства, растворители, спирты, альдегиды, кетоны, органические кислоты, фенол, полупродукты для тонкого органического синтеза. Ассортимент продукции на основе углеводородов огромен, сюда относятся также лекарственные препараты, химические средства защиты растений, органические красители, стабилизаторы для полимеров, присадки к топливам и смазочным маслам и т. д.

Уровень и значение современной нефтехимической промышленности определяет лишь небольшое число соединений, производимых в весьма крупных масштабах, таких, как этилен, пропилен, бензол, бутадиен, в несколько меньшей степени бутилены, высшие олефины, изопрен, ацетилен и некоторые другие. Несмотря на неизбежное появление новых продуктов, специалисты не ожидают в течение ближайших лет значительного изменения в ассортименте этих главных продуктов.

Наша страна занимает первое место в мире по запасам нефти и природного газа. Ежегодно увеличивается добыча нефти. В начале 1971 г. мы вышли на новый рубеж: суточная добыча нефти достигла миллиона тонн! А ведь еще в 1950 г. в стране за сутки добывали лишь 100 000 *т* нефти. Ежегодно открывают новые месторождения, быстро вводят важнейшие из них в эксплуатацию.

Д. И. Менделеев еще 100 лет назад указывал на нецелесообразность использования нефти исключительно как топлива. «Топить можно и ассигнациями», — писал он. Конечно, следует сказать, что доля нефти и природного газа, используемая в качестве химического сырья, и сейчас невелика. В СССР она составляет примерно 2% нефти и 6% природного газа. Однако, если учесть масштабы добычи нефти, а также и то, что в состав полученных материалов в большинстве случаев наряду с углеродом и водородом входят также кислород, азот, хлор и другие элементы, становится ясным, что по массе, а тем более по стоимости, нефтехимическая продукция является весьма значительной. И, кроме того, нет сомнения, что доля нефти, используемая нефтехимией, будет непрерывно возрастать, ибо для этого имеются все возможности (см. цветн. табл. III).

Нефтехимическая промышленность в качестве сырья использует преимущественно индивидуальные углеводороды, и притом часто высокой степени чистоты. Наибольшее значение имеют газообразные и жидкие олефины, и в первую очередь этилен; диолефины — бутадиен и изопрен; ацетилен и низшие ароматические углеводороды, в особенности бензол.

В значительных количествах используется также метан и его гомологи, особенно жидкие и твердые алканы нормального строения.

Как же обстоит дело с этим сырьем? Метан и его ближайшие гомологи входят в состав природного газа; твердые алканы нормального строения составляют основу парафина. Однако в нефти и природном газе отсутствуют непредельные углеводороды, а бензол и его гомологи хотя и содержатся в нефти, но в значительно меньших количествах, чем алканы или циклоалканы. Поэтому выделять ароматические углеводороды из нефтяных фракций, как правило, нецелесообразно.

Из сказанного вытекает, что задачей нефтехимии является получение низших олефинов, диолефинов, ацетилена, а также бензола и его гомологов из других углеводородов.

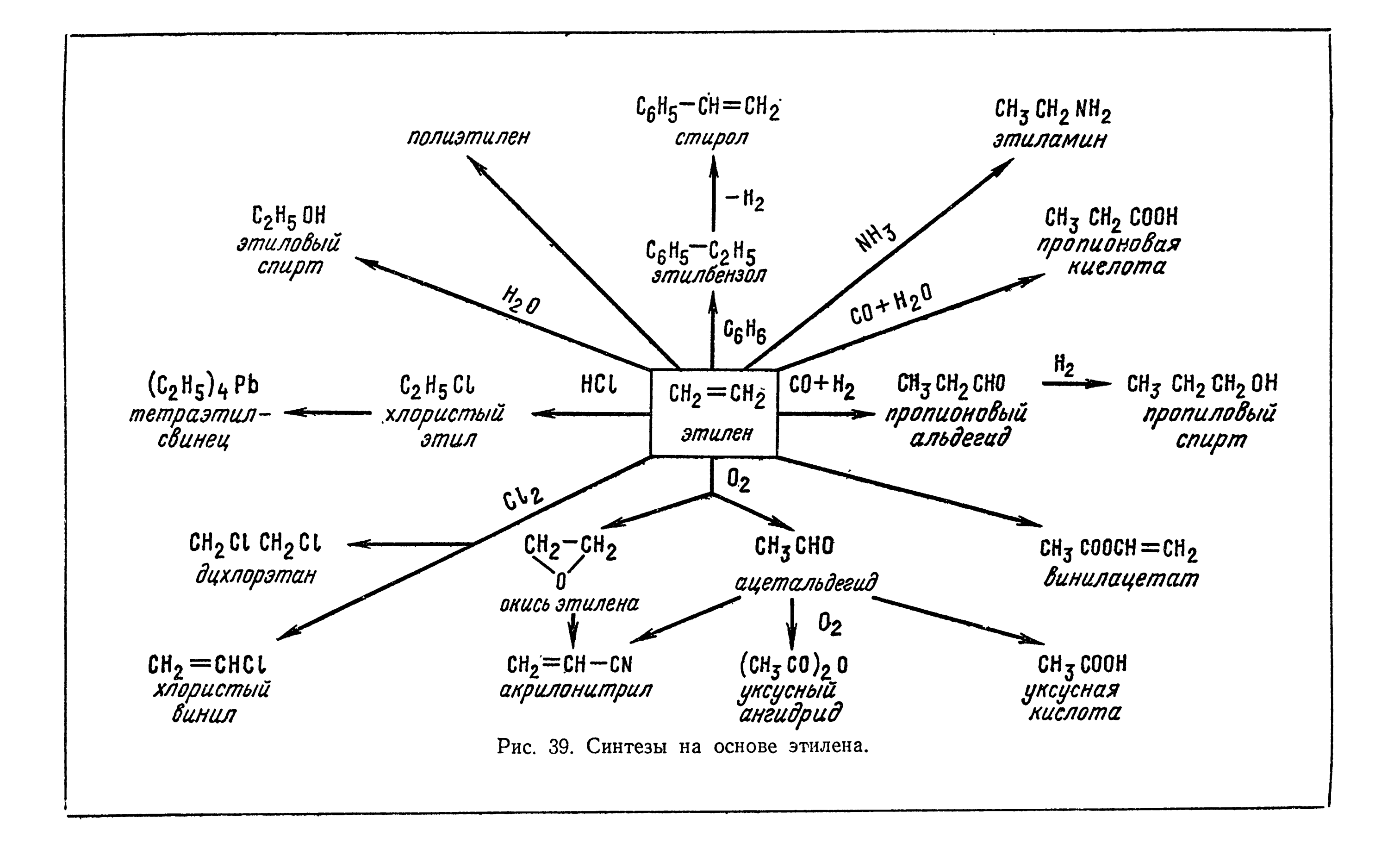


Рис. 39. Синтезы на основе этилена.

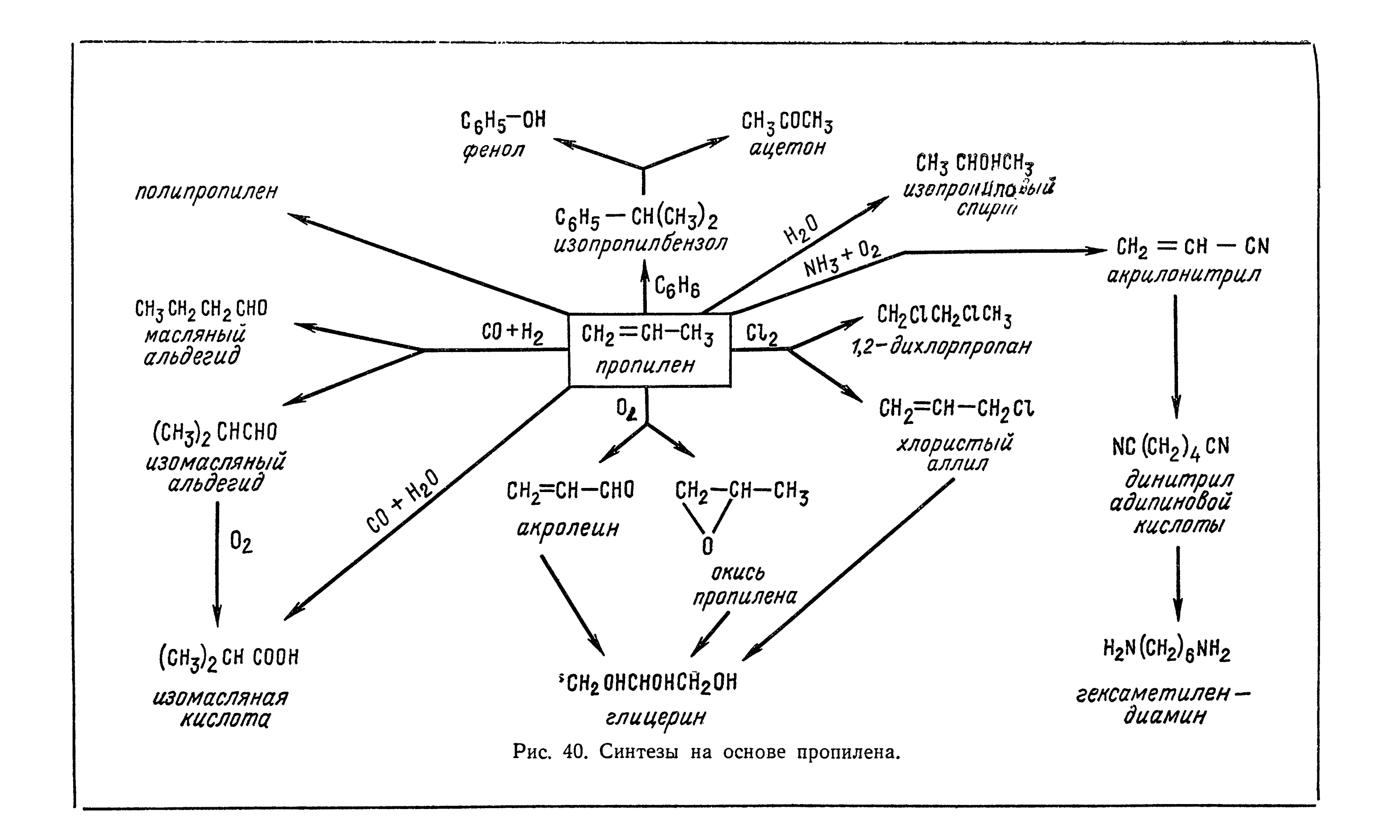


Рис. 40. Синтезы на основе пропилена.

Олефины и диолефины. Олефины, в том числе и газообразные, образуются при термическом и каталитическом крекинге высококипящих нефтяных фракций. Целью этих процессов является увеличение количества моторных топлив. Однако в настоящее время основным процессом получения этилена и пропилена является пиролиз этана, пропана и бутана, содержащихся в природном газе, а также пиролиз низкооктановых бензинолигроиновых фракций нефти.

Пиролиз — это процесс термического разложения углеводородов, производимый при более высоких температурах, чем термический крекинг. Целью термического крекинга (процесс устаревший и уступающий место каталитическому крекингу) является получение светлых продуктов (жидких — бензина, керосина, дизельного топлива). Целью пиролиза является получение газообразных продуктов (этилена, пропилена, бутадиена и др.). Пиролиз в зависимости от сырья проводят при 800—2000 °С и даже при более высокой температуре.

Наряду с этиленом при пиролизе образуются пропилен, бутадиен, ряд моно- и диолефинов, а также значительное количество бензола и других ароматических углеводородов. Пользуясь современной техникой, можно из продуктов пиролиза выделить около 70 углеводородов, в том числе и таких, которые трудно синтезировать другим путем, например циклопентадиен, циклопентен, циклогексен, аллен, высшие моно- и полициклические ароматические углеводороды (рис. 39, 40).

Бутадиен из газов пиролиза выделяют, используя его способность к образованию твердых комплексов с солями одновалентной меди и аммиаком. Однако пиролизного бутадиена пока недостаточно для промышленности СК, поэтому его получают и иными путями. Старым методом является каталитическое разложение этилового спирта по методу С. В. Лебедева. Этиловый спирт для этой цели получают гидратацией этилена. Значительное количество бутадиена получают дегидрогенизацией н. бутана и бутенов.

Метод дегидрогенизации пригоден и для получения изопрена, если исходить из изопентана, содержащегося в легких фракциях нефти, или из изопентенов, образующихся при термическом крекинге. Используют также процесс получения изопрена, в котором сырьем служат изобутилен и формальдегид (его получают окислением метанола). Процесс двухстадийный: изобутилен конденсируют с формальдегидом, а затем образовавшееся гетероциклическое соединение 4,4-диметил-1,3-диоксан превращают в изопрен в присутствии гетерогенного катализатора [1]:

---

[1] Гетерогенный катализатор — твердый, реагирующее вещество жидкое или газообразное.

$$\begin{matrix} CH_2{=}O \\ CH_2{=}O \end{matrix} + \underset{\substack{\| \\ CH_2}}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \text{4,4-диметил-1,3-диоксан (цикл: } CH_2{-}O{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}) \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 + CH_2O + H_2O$$

Ацетилен. Основное количество ацетилена получают и сейчас из карбида кальция. Однако при дешевой электроэнергии ацетилен целесообразно получать из метана или других углеводородов в результате электрокрекинга или, еще лучше, окислительного пиролиза. При окислительном пиролизе при 1600—2200 °С наряду с продуктами сгорания метана образуется ацетилен. Нельзя не отметить, однако, что процессы получения ацетилена из углеводородов пока внедряются в промышленность очень медленно.

Окислительный пиролиз: высокие температуры достигаются в результате выделения теплоты за счет неполного сгорания (при участии кислорода) некоторой части углеводорода в реакционном аппарате.

Ароматические углеводороды. На основе ароматических углеводородов, выделяемых из каменноугольной смолы, начиная с 40-х годов XIX в. развивались такие отрасли химической промышленности, как анилинокрасочная, фармацевтическая, взрывчатых веществ. Этому в значительной степени способствовала открытая Н. Н. Зининым реакция восстановления ароматических нитросоединений в аминосоединения. Каменноугольная смола и сейчас используется для получения ароматических углеводородов. Однако в последнее время все большее количество их выделяют из жидких продуктов пиролиза нефтяных продуктов. Кроме того, их получают из нефти в результате каталитического риформинга, который ведут с целью повышения антидетонационных свойств бензинов.

Каталитическому риформингу обычно подвергают фракции с температурой кипения 80—180 °С. Процесс осуществляют в присутствии катализаторов, обладающих одновременно дегидрирующим и изомеризующим действием. Наибольшее распространение получил процесс платформинга, при котором катализатор состоит из платины (0,5—1,0%), отложенной на окиси алюминия. Процесс проводят при 460—510 °С под давлением водорода (20—40 *атм*).

Ароматические углеводороды при каталитическом риформинге образуются в результате трех химических реакций: дегидрогенизации циклогексана и его гомологов, изомеризации гомологов циклопентана в гомологи циклогексана с последующей их быст-

рой дегидрогенизацией и, наконец, за счет C_6-дегидроциклизации алканов, в которых наиболее длинная цепь имеет не менее шести атомов углерода. При этих трех реакциях происходит образование водорода:

$$\begin{matrix} CH_2{-}CH{-}CH_2R \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH_2 \end{matrix} \rightarrow \left[\begin{matrix} CH_2 \quad R \\ \diagup \; \diagdown \; \diagup \\ CH_2 \quad CH \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH_2 \end{matrix} \right] \xrightarrow{-3H_2} C_6H_5R \xleftarrow{-3H_2}$$

$$R{-}C_6H_{13} \xrightarrow{-4H_2} C_6H_5R$$

$$\longleftarrow \begin{matrix} CH_2 \quad R \\ \diagup \; \diagdown \; \diagup \\ CH_2 \quad CH \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH_2 \end{matrix}$$

Большая часть алканов нормального строения в условиях каталитического риформинга изомеризуется и дает смесь разветвленных алканов (изоалканов), которые наряду с образовавшимися ароматическими углеводородами обусловливают высокое октановое число бензинов каталитического риформинга.

Реакции каталитической ароматизации углеводородов, протекающие в процессе каталитического риформинга, были открыты и детально изучены акад. Н. Д. Зелинским, акад. Б. А. Казанским и их учениками.

Из катализатов риформинга ароматические углеводороды экстрагируют полярными растворителями, например диэтиленгликолем. После удаления растворителя углеводороды подвергают ректификации. Бензол и толуол получают в чистом виде, но изомерные ксилолы и этилбензол, ввиду близости их температур кипения, не могут быть полностью разделены ректификацией. Поэтому для выделения *пара*-ксилола используют также кристаллизацию при низких температурах, поскольку *п*-ксилол имеет по сравнению с другими компонентами смеси более низкую температуру плавления — 13,86° С.

Из *орто*-ксилола, так же как и из нафталина, в результате окисления получают фталевый ангидрид.

Однозамещенные гомологи бензола (кроме толуола) получают алкилированием бензола олефинами. При алкилировании этиленом получают этилбензол, а из него — стирол; при алкили-

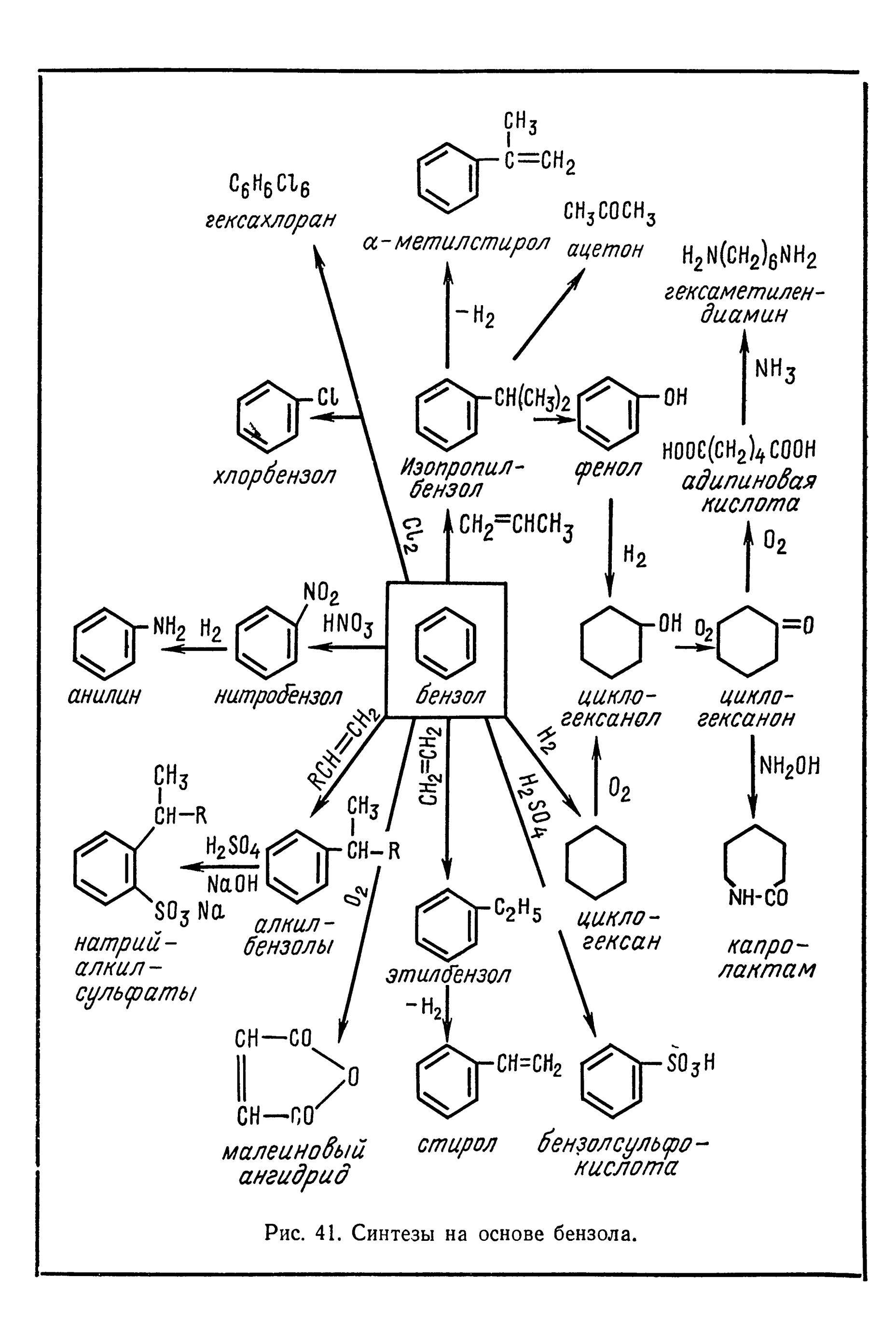


Рис. 41. Синтезы на основе бензола.

ровании пропиленом — изопропилбензол, а из него — фенол и ацетон; алкилбензолы с длинной боковой цепью сульфируют, а натриевые соли сульфокислот используют в качестве моющих средств (рис. 41).

Мономеры для синтетических каучуков, синтетических волокон и других полимерных продуктов. Для многих крупнотоннажных продуктов разработаны технологические процессы, основанные на различном углеводородном сырье, например на ацетилене или этилене. В настоящее время этилен в 2—2,5 раза дешевле ацетилена, поэтому, как правило, процессы на основе этилена экономически более выгодны. Один и тот же продукт можно получить из разных углеводородов.

Винилхлорид является наиболее крупнотоннажным продуктом из хлорпроизводных. Его полимеризацией получают поливинилхлорид, который идет на изготовление труб, электроизоляции, оборудования для химических предприятий, искусственной кожи, синтетического волокна, многочисленных бытовых изделий.

Для получения винилхлорида из этилена к нему присоединяют хлор при температуре ниже 60 °С и получают дихлорэтан, весьма ценный растворитель. Затем от дихлорэтана отщепляют молекулу хлороводорода путем пиролиза при 450—600 °С или под действием щелочи при более низкой температуре, в результате чего образуется винилхлорид:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl{-}CH_2Cl \xrightarrow{-HCl} CH_2{=}CHCl$$

Чтобы использовать образующийся при реакции хлороводород, применяют окислительное хлорирование этилена; образующийся дихлорэтан возвращают в цикл. Такой процесс является наиболее прогрессивным; его можно выразить суммарным уравнением:

$$4CH_2{=}CH_2 + 2Cl_2 + O_2 \rightarrow 4CH_2{=}CHCl + 2H_2O$$

Разработан и другой процесс получения винилхлорида из этилена. На этилен действуют хлором при температуре выше 350 °С. Хлор при этом не присоединяется по двойной связи, а замещает в этилене один из атомов водорода:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{350°C} CH_2{=}CHCl + HCl$$

Старым методом получения винилхлорида является гидрохлорирование ацетилена в растворе ацетона:

$$HC{\equiv}CH + HCl \xrightarrow[HgCl_2]{} CH_2{=}CHCl$$

Большим недостатком такого процесса является использование в качестве катализатора сулемы. Правда, теперь предложены и другие катализаторы, например соли висмута.

Другим ценным мономером, который можно получить из разных углеводородов, является нитрил акриловой кислоты (НАК, акрилонитрил), используемый для получения синтетического волокна нитрон (орлон) — лучшего заменителя шерсти; кроме того, для получения СК используют сополимеризацию акрилонитрила с бутадиеном.

Исходят ли при синтезе акрилонитрила из этилена или ацетилена, в обоих случаях вторым реагентом является циановодород, который можно получать окислительным аммонолизом метана при 1 000 °С в присутствии платины в качестве катализатора:

$$CH_4 + NH_3 \rightarrow HCN + 3H_2; \quad 3H_2 + 1^1/_2 O_2 \rightarrow 3H_2O$$

Из этилена акрилонитрил может быть получен через окись этилена или через ацетальдегид:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} + HCN \rightarrow HOCH_2CH_2CN$$

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} + HCN \rightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H{-}CN$$

$$\xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}CH{-}CN$$

Из ацетилена акрилонитрил получают прямым присоединением циановодорода в присутствии, например, аммиачного раствора солей меди:

$$HC{\equiv}CH + HCN \rightarrow CH_2{=}CH{-}CN$$

Однако все эти процессы вытеснил более совершенный метод — окислительный аммонолиз пропилена в присутствии катализатора, например фосфорномолибденовых солей висмута, сурьмы и олова:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + 1^1/_2 O_2 + NH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CN + 3H_2O$$

Еще одним мономером, который может быть получен как из ацетилена, так и из этилена, является винилацетат, который применяют в производстве небьющегося стекла, а также для получения поливинилового спирта и из него пластических масс.

Основной процесс получения винилацетата заключается в конденсации ацетилена, взятого в избытке, с уксусной кислотой и в присутствии катализатора, например ацетата цинка на угле:

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} + HC{\equiv}CH \rightarrow CH_3COOCH{=}CH_2$$

Метод получения винилацетата из этилена новый, весьма перспективный. По этому методу этилен-кислородную смесь бар-

ботируют через уксусную кислоту, в которой растворены хлорид палладия, ацетат натрия и хлорид меди (II):

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + 2CH_3COONa \rightarrow CH_3COOCH{=}CH_2 + \\ + 2NaCl + Pd + CH_3COOH$$

Образовавшийся металлический палладий под действием кислорода воздуха и хлорида меди (II) вновь превращается в хлорид палладия, и процесс протекает непрерывно.

Конечно, существует ряд важнейших процессов, в которых ацетилен не может быть заменен этиленом или другим углеводородом. Это относится, например, к получению хлоропрена, ряда хлорсодержащих растворителей, в частности трихлорэтилена, и многих других соединений.

В качестве примера приведем синтез хлоропрена (2-хлорбутадиена-1,3), из которого изготовляют негорючие и маслостойкие полихлоропреновые каучуки. В результате димеризации ацетилена под действием аммиачного раствора хлорида меди CuCl образуется винилацетилен, по тройной связи которого присоединяют хлороводород и получают хлоропрен:

$$2CH{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{HCl} CH_2{=}CH{-}\underset{}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}{=}CH_2$$

Рассмотрим получение еще одного важного мономера — стирола. Он применяется для сополимеризации с бутадиеном или с бутадиеном и акрилонитрилом с целью получения СК со специфическими свойствами. Вместо стирола можно применять и α-метилстирол. Кроме того, в больших количествах стирол используют для производства полистирола. Стирол и α-метилстирол получают каталитической дегидрогенизацией этилбензола и, соответственно, изопропилбензола.

Теперь перейдем к рассмотрению некоторых мономеров для синтетических волокон, например капрона. Он используется в качестве корда в шинной и в качестве шелка в легкой промышленности. Мономером для его получения является капролактам. Процесс получения последнего заключается в том, что фенол гидрируют при низких температурах и давлениях до циклогексанона, из которого получают оксим циклогексанона, а в результате бекмановской перегруппировки этого оксима образуется капролактам:

$$C_6H_5OH \xrightarrow{+2H_2} C_6H_{10}{=}O \xrightarrow{NH_2OH} C_6H_{10}{=}NOH \xrightarrow[H_2SO_4]{} \underset{\text{(цикл: } H_2C{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}H_2C)}{}$$

$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH_2 \\ & C & \\ & \| & \\ & N{-}OH + H^+ & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH_2 \\ & N{=}C^+ & \end{matrix} \xrightarrow{+OH} N{=}C{-}OH \longrightarrow NH{-}CO$$

а *б* *в* *г*

Механизм этой сложной перегруппировки заключается в том, что от оксима *(а)* отцепляется гидроксильная группа (которая вступает в реакцию с H^+-ионом); синхронно происходит разрыв С—С связи, и к оставшемуся положительно заряженному азоту мигрирует CH_2-группа (с парой электронов); образовавшийся карбониевый катион *(б)* захватывает гидроксильную группу из среды и дает промежуточное соединение *(в)* с гидроксилом у углерода при двойной связи. По правилу Эльтекова — Эрленмейера соединение *(в)* с гидроксилом у углерода при двойной связи перегруппировывается в капролактам *(г)*.

Из капролактама получают высокомолекулярный капрон:

$$\ldots NH{-}(CH_2)_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}(CH_2)_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}(CH_2)_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\ldots$$

Мономерами для другого полиамидного синтетического волокна — найлона являются адипиновая кислота и гексаметилендиамин. Оба вещества могут быть получены из бензола или из фенола. По первому методу бензол гидрируют до циклогексана, который окисляют кислородом воздуха в жидкой фазе при 120—150 °С в присутствии катализаторов. Образовавшаяся гидроперекись циклогексана разлагается на циклогексанол и циклогексанон, и эту смесь, без ее разделения, окисляют азотной кислотой в присутствии катализатора и получают адипиновую кислоту. Можно необходимые циклогексанол и циклогексанон получать не из бензола, а гидрированием фенола:

$$C_6H_6 \xrightarrow[Ni]{3H_2} C_6H_{12} \xrightarrow[CoCl_2]{O_2} C_6H_{11}OOH \longrightarrow C_6H_{11}OH + C_6H_{10}O \xrightarrow{HNO_3} HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

$$C_6H_5OH \xrightarrow[Ni]{3H_2} C_6H_{11}OH$$

Для второго мономера (гексаметилендиамин) адипиновую кислоту переводят в аммонийную соль, из нее получают адипонитрил, который подвергают каталитической гидрогенизации:

$$HOOC(CH_2)_4COOH + 2NH_3 \xrightarrow{-4H_2O} NC(CH_2)_4CN \xrightarrow{+4H_2} H_2N(CH_2)_6NH_2$$

Более совершенным методом получения промежуточного адипонитрила является электрохимическая гидродимеризация акрилонитрила:

$$2CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{+2H_2, +2\bar{e}} NC(CH_2)_4CN$$

Взаимодействием адипиновой кислоты с гексаметилендиамином получают полимер, из которого делают полиамидное волокно найлон:

$$\ldots OC(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NHOC(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH\ldots$$

Все более широкое распространение получает синтетическое полиэфирное волокно лавсан (терилен). Мономерами для него являются диметилтерефталат и этиленгликоль.

В СССР диметилтерефталат получают по такой схеме: *п*-ксилол сперва окисляют в толуиловую кислоту, затем получают ее метиловый эфир; вновь проводят окисление и получают монометиловый эфир терефталевой кислоты, а затем и ее диметиловый эфир.

$$CH_3C_6H_4CH_3 \xrightarrow{O_2} HOOCC_6H_4CH_3 \xrightarrow{CH_3OH} CH_3OOCC_6H_4CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3OOCC_6H_4COOH \xrightarrow{CH_3OH} CH_3OOCC_6H_4COOCH_3$$

Второй компонент — этиленгликоль получают окислением этилена в окись этилена кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора, а окись этилена подвергают гидролизу разбавленными кислотами; при этом образуется этиленгликоль:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[Ag]{O_2} \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} HOCH_2{-}CH_2OH$$

При взаимодействии диметилтерефталата с этиленгликолем образуется высокомолекулярный продукт, из которого делают полиэфирное волокно — лавсан:

$$...OCC_6H_4COOCH_2CH_2OOCC_6H_4COOCH_2CH_2O...$$

Для производства алкидных смол широко применяют фталевый ангидрид. Из него получают также диалкилфталаты, которые служат пластификаторами в промышленности пластических масс. Фталевый ангидрид получают окислением нафталина или *о*-ксилола кислородом воздуха в присутствии ванадиевого катализатора:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow[V_2O_5]{O_2} C_6H_4(CO)_2O \xleftarrow[V_2O_5]{O_2} C_{10}H_8$$

Конверсия метана. Аммиак, на базе которого построена вся промышленность азотных удобрений, получают из азота воздуха и водорода. Последний получали действием паров воды на раскаленный уголь. Однако в настоящее время в СССР аммиачное производство в основном переведено на природный газ. Водород получают в результате конверсии метана с парами воды при 1100° С в присутствии никелевого катализатора:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni} CO + 3H_2$$

Наряду с водородом образуется оксид углерода (II). Эта реакция протекает с поглощением теплоты, поэтому целесообразно в реакционную смесь добавить кислород или воздух, и тогда часть метана сгорает до оксида углерода (IV). Обычно кислорода добавляют столько, чтобы суммарная реакция протекала с выделением теплоты, например:

$$12CH_4 + 5H_2O + 5O_2 \rightarrow 29H_2 + 9CO + 3CO_2$$

Оксид углерода (IV) можно растворить в холодной воде. Оставшаяся смесь водорода и оксида углерода (II) носит название синтез-газа и находит широкое применение в основном органическом синтезе (получение метанола, оксосинтез и др.).

Спирты. Первый член этого ряда — метанол — получают из синтез-газа в присутствии катализатора:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[150-300\ атм]{350-400°C} CH_3OH$$

Теперь рассмотрим получение ряда органических соединений, которые служат реагентами в органическом синтезе, растворителями и т. п.

Метанол используют для получения формальдегида, хлористого метила и многих других синтезов.

Этиловый спирт, как было сказано выше, получают гидратацией этилена. Для получения других спиртов также можно использовать гидратацию олефинов; так, из пропилена в присутствии серной кислоты получают изопропиловый спирт.

Наряду с гидратацией олефинов все большее распространение получает процесс оксосинтеза (или гидроформилирования) для получения спиртов через соответственные альдегиды. Сущность процесса — взаимодействие синтез-газа с олефинами в присутствии кобальтовых катализаторов. Так, из этилена получают пропионовый альдегид, а из него н. пропиловый спирт; из пропилена через масляный и изомасляный альдегиды с их последующим гидрированием получают смесь н. бутилового и изобутилового спиртов (в отношении примерно 2 : 1):

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + CO + H_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{cases} \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2OH \\ \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CHO \xrightarrow{H_2} CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2OH \end{cases}$$

Для получения высших жирных спиртов используют также каталитическое гидрирование эфиров (главным образом метиловых высших жирных кислот).

Альдегиды. Формальдегид получают окислением метанола. Конечно, заманчивым является получение формальдегида окислением метана кислородом воздуха. Но этот процесс пока широкого распространения не получил. Формальдегид нужен для производства фенолоформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол, для получения изопрена, для производства полиформальдегида, который благодаря своим ценным свойствам может в ряде случаев заменять металлы и их сплавы, в частности для изготовления не требующих смазки подшипников.

Ацетальдегид получают жидкофазной гидратацией ацетилена на ртутном катализаторе (реакция Кучерова) или гидратацией в паровой фазе в присутствии фосфатов кальция и кадмия. Для получения ацетальдегида из этилена можно сначала получить этиловый спирт и подвергнуть его дегидрогенизации над медным катализатором. Новый перспективный метод залючается в прямом окислении этилена в ацетальдегид в жидкой фазе в присутствии солей некоторых металлов.

На основе ацетальдегида получают много продуктов, и в первую очередь уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этилацетат. Однако для производства уксусной кислоты наиболее перспективным следует считать новый метод, заключающийся в окислении н. бутана кислородом воздуха; побочным продуктом при этом является метилэтилкетон — ценный растворитель.

Высшие жирные кислоты (ВЖК). Их получают окислением алканов нормального строения (обычно нефтяного парафина) в жидкой фазе кислородом воздуха в присутствии катализатора. В СССР промышленность синтетических моющих средств развивается главным образом на основе ВЖК. Натриевые соли этих кислот почти идентичны по свойствам обычному мылу из кислот, полученных омылением жиров.

В качестве моющих средств применяют также натрийалкилсульфаты. Для их производства можно ВЖК перевести в их эфиры, а последние каталитическим гидрированием превратить в первичные спирты:

$$RCOOCH_3 + 2H_2 \rightarrow RCH_2OH + CH_3OH$$

Из этих высших спиртов получают натрийалкилсульфаты:

$$RCH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow RCH_2OSO_3H \xrightarrow{NaOH} RCH_2OSO_3Na$$

Галогенопроизводные углеводородов. Нет возможности упомянуть хотя бы важнейшие получаемые в промышленности хлор- и фторпроизводные углеводородов. Уже было сказано о винилхлориде, хлоропрене, дихлорэтане. Из ацетилена в результате действия на него хлора и последующего отщепления хлороводорода получают ценные растворители: перхлорэтилен, трихлорэтилен, *симм-* дихлорэтилен. Эти соединения негорючи, не вызывают коррозии, используются для растворения жиров, масел и смол.

Из трихлорэтилена получают хлоруксусную кислоту — полупродукт для получения некоторых гербицидов:

$$CH{\equiv}CH + 2Cl_2 \rightarrow CHCl_2CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} CHCl{=}CCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O}$$
$$\rightarrow ClCH_2COOH$$

Хлоруксусную кислоту можно получить и прямым хлорированием уксусной кислоты.

Общеизвестно, что хлорированием метана можно получить хлористый метил CH_3Cl, хлористый метилен CH_2Cl_2, хлороформ $CHCl_4$ и четыреххлористый углерод CCl_4.

Большое значение имеют фторхлоруглеводороды. Простейшие из них носят название фреонов и применяются в качестве

рабочего тела в холодильниках и установках по кондиционированию воздуха. Например, дифтордихлорметан получают действием трехфтористой сурьмы на четыреххлористый углерод:

$$3CCl_4 + 3SbF_3 \rightarrow 3CF_2Cl_2 + 2SbCl_3$$

Из фторуглеродов (т. е. полностью фторированных углеводородов) особый интерес представляет перфторэтилен — мономер для получения политетрафторэтилена (тефлона). Перфторэтилен образуется при пиролизе дифторхлорметана, который в свою очередь получают действием фтороводорода на хлороформ:

$$CHCl_3 + 2HF \rightarrow CHF_2Cl + 2HCl$$

$$2CHF_2Cl \xrightarrow{600-1000°C} CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

Перфторэтилен — бесцветный газ (темп. кип. — 76°C). Получаемый из него полимер — тефлон имеет температуру размягчения выше 300°C и обладает исключительной стойкостью к действию химических реагентов. В органических растворителях он даже не набухает. Эти свойства сделали тефлон незаменимым материалом для химического машиностроения.

Фенол и ацетон. Эти нужные в больших количествах продукты получают окислением изопропилбензола (кумола). Сперва образуется гидроперекись изопропилбензола, которую затем разлагают:

$$C_6H_5{-}CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}OOH \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5{-}OH + CH_3COCH_3$$

Кумольный процесс получения фенола, впервые освоенный в нашей стране, является сейчас важнейшим во всем мире и вытесняет старые способы получения фенола через хлорбензол или бензолсульфокислоту. Фенол используют для получения фенолоформальдегидных смол, капролактама, адипиновой кислоты, антиокислительных присадок, моющих средств.

Сераорганические соединения, сероводород, сера, серная кислота. Природный газ некоторых месторождений, например Оренбургского, Бухарского, содержит значительное количество

сероводорода и сераорганических соединений, от которых приходится очищать газ. Много сероводорода образуется и в процессе гидроочистки нефтяных фракций, полученных из сернистых нефтей. Доля сернистых и высокосернистых нефтей неуклонно возрастает. Количество серы в таких нефтях иногда достигает 5%, что отвечает содержанию 30—50% сераорганических соединений, содержание серы снижает качество нефтепродуктов, вызывает отравление катализаторов и коррозию двигателей. К сераорганическим соединениям относят такие ценные соединения, как меркаптаны RSH, алифатические сульфиды RSR′ циклические сульфиды, например тиофен.

Тиофен и его гомологи. Эти соединения пока не используются, поскольку отсутствуют экономически выгодные методы их выделения. При гидроочистке, которую проводят в присутствии катализатора под давлением водорода (а последний образуется, как мы видели, при каталитическом риформинге), происходит гидрогенолиз связей C—S; в результате образуются углеводороды и сероводород. Например, в случае динонилсульфида:

$$C_9H_{19}—S—C_9H_{19} + 2H_2 \rightarrow 2C_9H_{20} + H_2S$$

Из сероводорода можно получать серу и серную кислоту; их производство на основе природного газа и нефти намечено в ближайшие годы значительно увеличить. Следует отметить, что стоимость серной кислоты, полученной таким путем, значительно ниже, чем получаемой при обжиге колчедана.

Очень интересным и важным направлением в использовании углеводородов нефти и газа является производство белка, полноценного по своему аминокислотному составу, путем выращивания бактерий в питательных средах, в которых источником углерода служат жидкие парафины или даже метан. Но обсуждение этой области, находящейся на грани между нефтехимией и микробиологией, завело бы нас слишком далеко.

За последние годы в нефтехимии достигнуты очень большие успехи. Но это лишь начало, многое еще предстоит сделать. Необходимо совершенствовать существующие процессы пиролиза, каталитического риформинга, каталитического крекинга, гидрокрекинга. Нужен поиск новых селективных низкотемпературных катализаторов для этих процессов, внедрение катализа на комплексах в практику проведения таких реакций, как гидрирование, окисление, дегидрогенизация, присоединение к кратным связям. Большое значение может иметь замена многостадийных процессов одностадийным синтезом. Для нефтехимии представляет большой интерес прямое окисление с хорошим выходом бензола в фенол, алкилбензолов в алкилфенолы, окислительное сочетание двух молекул этилена в бутадиен или этилена и пропилена в изопрен, неполное гидрирование бензо-

ла до циклогексадиена и циклогексана. Перечень пожеланий можно было бы значительно продолжить.

Одно очевидно: в решении таких и многих, многих других задач, стоящих перед нефтехимией, примут участие в ближайшие годы не только те, которые сейчас отдают свои силы и знания решению очередных задач, стоящих перед этой отраслью науки и промышленности, но и те юные химики, которые сейчас овладевают основами химии. Перед ними открывается широкое поле деятельности.

Н. Г. Голованов

УГОЛЬ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В недрах нашей планеты 23 500 млрд. *т* каменных и бурых углей (считая геологические запасы каменных углей до глубины 1200 *м*, бурых — до 800 *м*) [1]. В таблице приведены некоторые сравнительные данные для различных топлив, характеризующие последние по запасам в них энергии (с учетом коэффициента полезного действия) и косвенно отражающие их абсолютные запасы.

В 1965 г. общая мировая добыча всех видов горючих ископаемых (в пересчете на условное топливо) достигла 5,32 млрд. *т*, в том числе:

	Млрд. *т*	%
Твердые горючие ископаемые	2,63	47,6
Нефть	1,96	35,6
Природный газ	0,93	16,8

«Если принять уровень потребления топлива на перспективу, когда мы будем добывать его гораздо больше, чем сейчас, — пишет академик Н. В. Мельников, — то геологических запасов угля хватит примерно на тысячу лет, нефти и природного газа — более чем на 100 лет, сланцев — на 85 лет и тофра — на 200 лет» [2].

Основная масса угля состоит из углерода, водорода, кислорода и азота. Кроме того, в угле находятся и сопутствуют ему сера, уран, германий, скандий и другие элементы (всего 62) — неизменные обитатели угольных пластов.

Твердые топлива разнообразны по своему составу, поэтому из них можно получить несравненно более широкий ассорти-

---

[1] Н. В. Мельников. Минеральное топливо. М., «Недра», 1966.

[2] Н. В. Мельников. Проблемы топлива и энергетики. «Наука и жизнь», 1966, № 3.

Таблица 1

Вид топлива	Мировые запасы, млрд. *квт·ч*
Торф	$480 \cdot 10^3$
Угли бурые . . .	$5{,}8 \cdot 10^6$
Угли каменные .	$30 \cdot 10^6$
Сланцы горючие	$700 \cdot 10^3$
Газ природный .	$80 \cdot 10^3$
Нефть	$223 \cdot 10^3$

мент продуктов, чем из нефти и природного газа. Если нефть и природные газы стоят вне конкуренции в производстве алифатических углеводородов, то в отношении кислородных, сернистых, азотистых соединений и ароматических углеводородов несомненно преимущество твердого топлива. Ему должно быть отведено почетное место в деле развития промышленности органического синтеза как поставщику химического сырья (см. табл. 2). Это тем более надо иметь в виду, что запасы нефти и природного газа по сравнению с запасами твердого топлива весьма невелики.

Таблица 2

Классификация возможных методов технологической переработки углей и важнейшие продукты

Группа методов переработки	Методы переработки	Возможные продукты
	Термические методы	
Группа А	а) Коксование при разных температурах	Полукокс и кокс, водород, метан и другие газы, ароматические соединения, фенолы и др.
	б) Газификация при разных условиях	Первичная смола, газ, полукокс
	в) Энерготехнологическая переработка угля	Первичная смола, газ, пылевидное топливо
Группа Б	а) Термопластификация	Связующее для пластмасс, пленкообразующие материалы
	б) Гидрогенизация	Жидкое топливо, масла, фенолы, ароматические соединения
	в) Окисление и гидролиз	Бензокарбоновые кислоты, органические кислоты жирного ряда
	Химические методы	
Группа В	а) Галоидирование	Пленкообразующие материалы
	б) Сульфирование	Иониты
	Прочие методы	
Группа Г	Изготовление углемасляных суспензий и «растворов» и их пиролиз	Сырье для пиролиза, дизельное топливо

Коксохимическая промышленность, возникшая в России еще в 30-х годах XIX в., перерабатывает уголь с целью получения металлургического кокса и химических продуктов — коксового газа и каменноугольной смолы. Коксование с улавливанием химических продуктов составляло в 1913 г. всего 29,4% от общего производства кокса (цветн. табл. IV).

В настоящее время на коксохимических заводах СССР производятся миллионы тонн первичных химических продуктов коксования.

Профессор М. Д. Кузнецов указывает, что при коксовании 1000 *т* угольной шихты получается 780 *т* кокса, а также 330 000 $м^3$ коксового газа, 32 *т* смолы, 10 *т* сырого бензола.

В результате химической переработки каменноугольной смолы получаются ценные для народного хозяйства продукты, широко применяемые в промышленности, медицине и быту (табл. 3).

В СССР в настоящее время и в ближайшей перспективе коксохимическая промышленность является основным источником ароматического и гетероциклического сырья для химической промышленности.

Таблица 3

Продукты переработки каменноугольной смолы

Химическое вещество	Получаемые материалы
Бензол	Пластические массы (полистирол, капрон, анид, фенопласты, полиэфирные смолы), химические волокна (капрон, анид, лавсан), анилиновые красители, взрывчатые вещества, фармацевтические препараты, лаки и др.
Толуол	Пластические массы (полиэфирные смолы), химические волокна (лавсан), взрывчатые вещества, красители, фармацевтические препараты, душистые вещества
Ксилолы	Пластические массы (полиэфирные смолы), химические волокна (лавсан) и пр.
Фенол	Пластические массы (фенопласты, аминопласты, капрон, анид), химические волокна (капрон, анид), салициловая и пикриновая кислоты, красители, фармацевтические препараты
Крезолы	Пластические массы (фенопласты), красители, дизинфицирующие средства
Нафталин	Пластические массы (полиэфирные смолы), фталевая кислота, взрывчатые вещества, азокрасители, декалин и тетралин (растворители).
Антрацен	Красители ализариновые и антрахиноновые
Пек	Толь, клебемассы, лаки, дорожные покрытия, «беззольный» кокс

Коксохимия поставляет бензол, нафталин, мезитилен, крезолы, пиридиновые и хинолиновые основания, антрацен, пирен и другие многокольчатые соединения, необходимые химической промышленности.

Коксохимическая промышленность является единственным поставщиком нафталина. Последний идет как сырье для получения фталевого ангидрида, поверхностноактивных веществ, полупродуктов для синтеза красителей, нитронафталина, хлорнафталина, дубителей и т. п. Производное нафталина декалин — хороший, нетоксичный растворитель для органических соединений и высокополимерных веществ.

Бензол служит сырьем для получения капролактама, фенола, изопропилбензола, нитробензола, хлорбензола, этилбензола, гексахлорана, малеинового ангидрида и т. д.

Примерно 90% изготовляемого в стране синтетического волокна, 60% пластмасс и 30% синтетического каучука производится на основе применения ароматических соединений. Увеличение ресурсов ароматического сырья, особенно бензольных углеводородов, приобретает жизненно важное значение для дальнейшего развития промышленности органического синтеза.

Коксохимия вырабатывает в незначительных количествах весьма важные продукты, которые находят применение в производстве химических веществ для самых различных отраслей народного хозяйства (производство витаминов, душистых веществ, стимуляторов роста растений, репеллентов, гербицидов, красителей для цветного кино и др.). Так, рибофлавин (витамин B_2) вырабатывается из *о*-ксилола, никотиновая кислота (витамин РР) синтезируется из пиколина, токоферол (витамин Е) производится из псевдокумола и мезитилена. Парфюмерная промышленность использует мускус амбровый и мускус-кетон, синтезируемые соответственно из *м*-крезола и из *м*-ксилола. Наилучшие из существующих в настоящее время репеллентов готовят с использованием *м*-ксилола и хинолина. Кинофотопромышленность для производства компонентов для цветного кино и специальных видов съемки применяет *о*- и *м*-ксилолы, тиофен.

Высокотемпературное коксование как наиболее совершенный и экономически эффективный метод комплексной переработки каменных углей в настоящее время должен получить еще более широкое развитие, если использовать его не только для производства доменного кокса, но и для получения окускованного бездымного топлива на энергетические нужды (бытовое топливо) и для некоторых промышленных потребностей.

В этом случае речь идет об отдельной отрасли коксохимии — коксогазохимии. Здесь при коксовании одной тонны газового угля получается, кроме кокса, около 50 *кг* смолы и 17 *кг* бензольных углеводородов, а также 360 $м^3$ газа, содержащего около 55% водорода, 25% метана и 3% этиленовых углеводородов.

Строительство коксогазохимических заводов дает возможность решить проблему обеспечения населения городов и сел высококачественным бытовым топливом, а также увеличить производство остродефицитного и необходимого стране ароматического сырья.

Остановимся на некоторых методах переработки угля (цветн. табл. V).

Газификация угля, в отличие от коксования, характеризуется превращением всей органической части в газы. В последние годы она достигла большого совершенства в связи с использованием скоростных процессов и высокопроизводительных аппаратов. Среди газов, получаемых путем газификации, особое значение имеет водяной газ, представляющий в основном смесь водорода и оксида углерода (IV), получаемую в результате реакции между водяным паром и нагретым до высокой температуры коксом или полукоксом:

$$C + H_2O = H_2 + CO$$

Кроме того, водяной газ получают и другим путем.

При пропускании водяного газа через наполненные специальным катализатором трубы, нагретые до сравнительно умеренной температуры, оказалось возможным получать синтетический бензин (синтин). Для производства синтетического бензина обычно применяется газ, в котором содержится водорода 56,5%, оксида углерода (II) 28,5%, инертных примесей (азот, оксид углерода CO_2) 15%. Способ получения синтина был открыт русским ученым Е. И. Орловым.

Процесс образования синтина можно схематично представить следующим образом:

$$nCO + 2n\,H_2 \rightarrow n\,C_nH_{2n} + n\,H_2O$$

$$nCO + (2n + 1)\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + n\,H_2O$$

Для получения жидкого топлива n должно быть не менее 5.

Сущность термопластификации углей заключается в термической деструкции их в особых условиях, приводящей к частичному распаду макромолекул органической массы углей на звенья в результате разрыва главным образом эфирных связей кислорода.

Процесс термопластификации осуществляется в реакторах в атмосфере коксового газа давлением 40—50 *атм*, при температуре около 385—390 °С, в течение 20—40 *мин*. Выход термопластического продукта достигает 97—98% от органической массы угля. Термопластический продукт может применяться в качестве связующего в производстве пластмасс типа фенопластов взамен части фенолоформальдегидной смолы и для других целей.

Гидрогенизация углей — метод их термической деструкции под давлением в присутствии водорода — может использоваться для получения искусственного жидкого топлива и различных масел. Однако в современных условиях при широком развитии добычи и переработки нефти гидрогенизация как метод получения продуктов, аналогичных продуктам переработки нефти, не перспективна. Практическое значение может получить разрабатываемая в последние годы разновидность этого метода, заключающаяся в направленной регулируемой гидрогенизации углей. Особенностью этого процесса, в отличие от известного метода деструктивной гидрогенизации углей, является осуществление ее в таких условиях, при которых получаются главным образом бензол и его гомологи, фенолкрезолы и высшие фенолы, хинолин и др. Этим методом можно получать в среднем в 50 раз больше фенолов и крезолов, а общее количество фенолов (включая и высшие, с температурой кипения 250—300°С) примерно в 100 раз превышает количество фенолов, получаемых при коксовании угля.

Окисление каменных углей (типа тощих) кислородом в щелочной среде заключается в нагреве измельченного угля в автоклаве под давлением в присутствии щелочи и кислорода. Этим путем удается получить, например, из донецкого газового угля при окислении его в течение 3 *ч* при 270°С и давлении кислорода 10 *атм* около 50% твердых водорастворимых ароматических кислот, 20% щавелевой и 3% уксусной кислоты.

Твердые ароматические кислоты имеют особую ценность как полупродукты для синтеза смол, пластификаторов, смазок и т. д.

Получаемые при такой обработке угля нерастворимые в воде органические кислоты могут быть использованы в качестве биологически активных веществ — стимуляторов роста растений.

С помощью щелочного гидролиза углей может быть получена широкая гамма различных органических соединений — ароматических углеводородов, жирных кислот, фенолов и др. При щелочном гидролизе углей типа донецких газовых в течение 24 *ч* при 350°С в 20-процентном растворе щелочи около 70% органической массы угля превращается в растворимые газообразные продукты.

При галогенировании углей происходит следующее. Вступая в реакцию с углями, галогены способны не только окислять их, но также присоединяться к молекулам органической массы и давать новые продукты. Твердые продукты хлорирования каменного угля обладают способностью растворяться в бензоле, парафине и ацетоне.

Сульфирование углей — обработка углей концентрированной серной кислотой — находит применение как метод получения ионообменных материалов (сульфоуглей).

Уголь применяют для изготовления углемасляных суспензий и растворов. Одновременное и совместное использование твер-

дого и жидкого топлива в виде углемасляных суспензий может найти широкое применение в качестве дешевого топлива, а также сырья для пиролиза. В последнем случае может быть получено значительно большее количество бензольных углеводородов, чем при пиролизе нефтепродуктов.

В качестве сырья для химической промышленности могут быть использованы минеральные компоненты углей.

В каждой тонне золы, образующейся при сжигании угля, находится от 100 до 1000 *г* цинка, до 62 *г* бериллия, от 60 до 400 *г* скандия, 5—10 *г* серебра и даже полграмма золота.

Если принять, что с каждой тонной добываемого и сжигаемого угля в мире в среднем теряется около 4 *г* германия, то общая потеря этого металла будет равна 6000 *т* в год. Это в 60 раз больше того количества германия, которое необходимо сейчас полупроводниковой технике всего земного шара.

Ученые подсчитали, что стоимость лишь 11 элементов (алюминия, железа, титана, германия, галлия, циркония, ниобия, иттрия, скандия, ванадия и лантана), содержащихся в угле, в 50 раз выше стоимости этого угля как топлива. Конечно, извлечение редких и рассеянных элементов из угля или золы, образующейся после его сжигания, связано с немалыми затратами, но при разработке эффективных технологических процессов их производство станет экономически выгодным.

Известно, какое большое внимание уделяется в нашей стране вопросам развития бытовой химии, как быстро растет производство полирующих средств, чистящих составов и средств по уходу за изделиями из кожи. В состав перечисленных изделий бытовой химии входит буроугольный воск (горный воск). В настоящее время масштабы производства воска из бурого угля позволяют включить этот продукт в число товаров, экспортируемых за границу

Ученые, инженеры и рабочие, занятые изучением и использованием угля, не только совершенствуют существующие методы его переработки с целью полученинй химических продуктов, но и открывают новые высокоэффективные и экономически выгодные пути использования угля как химического сырья.

Б. И. Белов

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Есть вещества, которые являются спутниками человека всю жизнь — от начала до конца. К таким веществам относится мыло. Вспомним с детства знакомые строки:

«Надо, надо умываться
По утрам и вечерам,

А немытым трубочистам
Стыд и срам!»

И еще:

«Да здравствует мыло душистое
И полотенце пушистое!..»

Но вот у нас на глазах за последнее десятилетие дома и в особенности в промышленности все в большей и большей степени наше доброе, старое, жировое мыло энергично вытесняется новыми моющими веществами, так называемыми детерогентами. Это и порошки с благозвучными названиями «Новость», «Прогресс», «Лотос» и др.; это пасты и густые жидкости «Триалон», «Успех», «Прогресс»— все они хорошо растворимы в воде и успешно конкурируют с мылом. Мы охотно используем их дома для стирки белья и одежды, для мытья различных загрязненных поверхностей, в промышленности — для улучшения качества крашения тканей, для обогащения руд методом флотации и во многих других процессах.

Почему же наш старый друг — мыло,— верой и правдой служивший человеку целые века, сдал свои позиции и уступил место целой плеяде новых синтетических детерогентов? Дело в том, что мыло, несмотря на его уникальные свойства (прежде всего моющее действие), обладает рядом существенных недостатков, с которыми в наше время трудно мириться.

Во-первых, мыло хорошо моет только в горячей воде и даже при кипячении, а это не всегда полезно для стирки некоторых тканей, например натуральных шелковых, так как высокая температура ослабляет волокно и снижает его прочность. Затем, мыло плохо моет в жесткой воде — выпадает осадок кальциевого и магниевого мыла, который делает отстирываемую ткань серой и жирной на ощупь. Мыло легко гидролизуется водой, особенно горячей — при этом выделяется щелочь, придающая раствору ощущение мылкости. Эта щелочь вредна для кожи человека. Вспомните картину известного французского художника Жана Франсуа Милле «Прачки». Обратите внимание на руки этих женщин — красные, опухшие, с жесткой, нездоровой кожей — результат ежедневного действия горячего раствора мыла.

Наконец, и это пожалуй самое главное,— важной причиной отставки мыла явилась дефицитность сырья. Дело в том, что мыло в промышленности получают из жиров — важных пищевых продуктов. Этих недостатков лишены синтетические моющие вещества — детерогенты. Сырьем для их получения является нефть, запасы которой в нашей стране огромны, а добыча и переработка неуклонно растут из года в год.

Первые попытки синтеза детерогентов ставили перед химиками задачу синтезировать вещества, молекулы которых были бы построены по образу и подобию молекулы мыла. Особенностью же строения молекулы мыла является наличие сильно полярной

карбоксильной группы — COONa и длинной неполярной углеводородной цепи, например как в стеарате натрия (наиболее распространенном мыле):

$$\underbrace{CH_3-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-}_{\text{неполярная углеводородная цепь}}\underbrace{C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow ONa\end{matrix}}_{\text{сильно полярная группа}}$$

Такая молекула обладает двумя ярко выраженными взаимно противоположными свойствами: один ее конец (группа —COONa) обеспечивает мылу растворимость в воде или, как часто говорят, обеспечивает гидрофильность; другой конец (углеводородная цепь) придает гидрофобность [1], т. е. тормозит растворение и стремится вытеснить молекулу мыла из внутренних слоев воды на ее поверхность, т. е. на границу ее раздела с воздухом. Такое строение молекулы обусловливает моющее действие мыла. Почему мыло моет? Ответ на этот «простой» вопрос занимал многие десятилетия умы ученых разных стран. Автором теории моющего процесса является выдающийся советский химик, Герой Социалистического Труда академик Петр Александрович Ребиндер. Эта теория во всех своих аспектах довольно сложна, но упрощенно можно считать, что моющий процесс сводится к обеспечению по крайней мере трех факторов:

отрыва грязевых частиц органического или минерального происхождения от очищаемой поверхности;

перевода отделенных нерастворимых в воде грязевых частиц в моющий раствор;

удержания этих плавающих частиц в моющем растворе и устранения всякой возможности их повторного осаждения и прилипания к отмываемой поверхности.

Как известно, вода сама по себе является чрезвычайно плохим смачивателем, и поэтому обеспечить эффективный моющий процесс одной водой трудно. Добавки мыла и детерогентов к воде значительно уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела (вода — отмываемая поверхность) и увеличивают смачиваемость. Чтобы смочить загрязненную поверхность, моющий раствор должен обладать достаточно низким поверхностным натяжением (30—40 *эрг/см*^{2}) по сравнению с чистой водой (73 *эрг/см*^{2}).

---

[1] *Гидрофильный* — смачиваемый водой, *гидрофобный* — не имеющий сродства к воде, не смачиваемый водой (от греч. гидро — вода, филео — люблю, фобос — страх, боязнь).

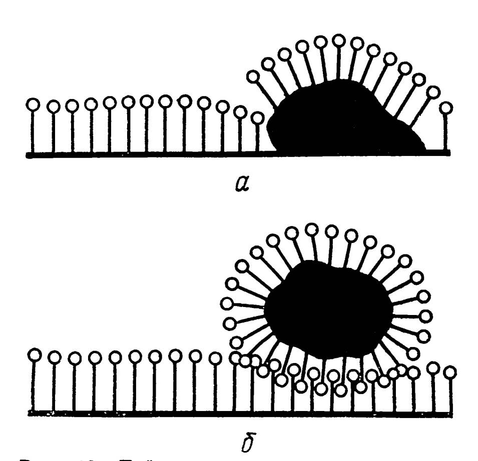


Рис. 42. Действие поверхностноактивных веществ:
а — действие пластинчатой мицеллы, *б* — действие сферической мицеллы.

При растворении мыла или синтетического детерогента в воде поверхностное натяжение раствора резко понижается, и такой раствор хорошо смачивает различного рода загрязнения. Поэтому все вещества, обладающие способностью менять величину поверхностного натяжения растворов, называют поверхностноактивными веществами или, сокращенно, ПАВ. Это означает, что все известные нам моющие средства (жировое мыло и синтетические детерогенты) обязательно являются поверхностноактивными веществами.

Основное свойство поверхностноактивных веществ — способность их молекул адсорбироваться на различных поверхностях, создавая слой толщиной в одну молекулу (мономолекулярный слой). Молекулы, адсорбируясь на поверхности грязевых частиц своими углеводородными гидрофобными концами, образуют на поверхности гидрофильный слой, который сильно ослабляет связь грязевых частиц с отмываемой поверхностью (рис. 42). В этих условиях достаточно слабого механического воздействия, например потирания руками или движения лопастей стиральной машины, чтобы частицы грязи оторвались от моющей поверхности и перешли в раствор или пену.

Наибольший моющий эффект связан с высокой поверхностной активностью моющего вещества, обеспечивающего образование устойчивых эмульсий и суспензий грязевых частиц в моющем растворе. Практика показала, что растворы синтетических моющих веществ обладают большей поверхностной активностью, чем растворы жирового мыла.

Итак, химики-синтетики, имея перед собой молекулу жирового мыла как модель для создания моющего вещества, должны были взять как основу длинную углеводородную цепь. Такими веществами стали предельные парафиновые углеводороды нефти с 12—18 углеродными атомами. Эти соединения окисляют кислородом воздуха в присутствии солей марганца (катализатор) с образованием соответствующих одноатомных спиртов. Например, при окислении гексадекана $C_{16}H_{34}$ образуется цетиловый спирт:

$$2CH_3{-}(CH_2)_{14}{-}CH_3 + O_2 \rightarrow 2CH_3{-}(CH_2)_{14}{-}CH_2OH$$

н-цетиловый спирт

Полученные спирты обрабатывают концентрированной серной кислотой. При этом идет реакция этерификации и образуется кислый сернокислый эфир цетилового спирта (кислый *н*-цетилсульфоэфир):

$$CH_3—(CH_2)_{14}—CH_2OH + HOSO_3H \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows CH_3—(CH_2)_{14}—CH_2OSO_3H + H_2O$$

После нейтрализации кислого сульфоэфира содой или поташом получают натриевую или калиевую соль кислого *н*-цетилсульфоэфира:

$$CH_3—(CH_2)_{14}—CH_2OSO_3H + Na_2CO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3—(CH_2)_{14}—CH_2OSO_3Na + H_2O + CO_2$$

Это светло-желтый, растворимый в воде порошок, на основе которого готовят многие товарные моющие препараты («Новость», «Дон», «Астра» и др.).

Нетрудно заметить, что строение молекулы этого синтетического детерогента аналогично строению молекулы жирового мыла; только в качестве полярной группы здесь выступает замещенная сульфогруппа $—OSO_3Na$:

$$\underbrace{CH_3—(CH_2)_{14}—CH_2}_{\text{неполярная часть молекулы}}—\underbrace{OSO_3Na}_{\text{полярная группа}}$$

Это означает, что синтетические моющие средства по своему характеру, так же как и жировое мыло, являются поверхностноактивными веществами, способными растворяться в воде, адсорбироваться загрязнениями органического и минерального происхождения, уменьшать поверхностное натяжение растворов, увеличивать смачиваемость и т. д. Вместе с тем наличие в молекуле синтетических ПАВ полярной сульфогруппы (вместо карбоксильной) обусловливает особые преимущества детерогентов перед жировым мылом:

они с успехом моют в жесткой и даже морской воде, так как либо не взаимодействуют с ионами кальция и магния, либо образуют с ними растворимые в воде соли;

многие синтетические моющие вещества могут хорошо отмывать ткани не только в слабощелочной, но и в нейтральной и кислой среде, что очень важно для текстильной и других отраслей промышленности;

в отличие от жирового мыла стирку синтетическими детерогентами можно вести при температурах 25—30 °С, при этом вовсе не изменяется прочность волокна и качество его окраски.

В настоящее время синтезировано огромное количество поверхностноактивных веществ различных классов и назначения.

Многие из них сочетают в себе целый комплекс полезных свойств, например вместе с моющим действием некоторые вещества обладают бактерицидными свойствами и используются для стерилизации хирургического инструмента и для дезинфекции белья в прачечных. Некоторые поверхностноактивные вещества оказываются универсальными и в зависимости от условий их синтеза могут быть эмульгаторами, смачивателями, моющими веществами и, наконец, деэмульгаторами, т. е. соединениями, разрушающими эмульсии.

Известны два больших класса детерогентов:

ионогенные поверхностноактивные вещества, молекулы которых, растворяясь в воде, частично диссоциируют на два иона; один из них (органический ион) определяет поверхностную активность и моющие свойства детерогента и

неионогенные поверхностноактивные вещества, которые, растворяясь в воде, не диссоциируют на ионы.

В зависимости от характера заряда поверхностноактивного иона различают три типа ионогенных моющих препаратов: анионоактивные, катионоактивные, амфотерные (амфолитные).

Анионоактивные моющие вещества (наиболее распространенные в практике) при растворении в воде частично диссоциируют на поверхностноактивный анион и катион металла. К этому типу детерогентов относится жировое мыло и кислые сульфоэфиры высокомолекулярных спиртов. Например, мыло диссоциирует на поверхностноактивный анион карбоновой кислоты и катион металла:

$$C_{17}H_{35}COONa \rightleftarrows C_{16}H_{35}COO^- + Na^+$$

Аналогично диссоциирует и сульфоцетиловый эфир:

$$CH_3—(CH_2)_{14}—CH_2—OSO_3Na \rightleftarrows CH_3—(CH_2)_{14}—CH_2—OSO_3^- + Na^+$$

Катионоактивные моющие средства диссоциируют в водном растворе на поверхностноактивный катион с длинной углеводородной цепью и анион галогена (это, как правило, соли высокомолекулярных аминов):

$$\underset{\text{цетиламинохлорид}}{CH_3—(CH_2)_{14}—CH_2—NH_3Cl} \rightleftarrows CH_3—(CH_2)_{14}—CH_2NH_3^+ + Cl^-$$

Поверхностноактивный ион в таких веществах заряжен положительно, поэтому катионоактивные моющие средства могут быть использованы для стирки шерсти и капрона в стиральных растворах, имеющих кислую реакцию, в которых анионоактивные детерогенты не работают из-за подавленной диссоциации. Такие свойства катионоактивных препаратов позволяют широко использовать их в текстильной промышленности для промывки тканей после кислотного крашения, а также как смягчителя для отделки различного вида волокон.

Амфотерные поверхностноактивные вещества, синтезированные сравнительно недавно, характеризуются наличием в молекуле кислотных и основных функциональных групп, которые проявляют свои свойства в зависимости от характера среды. К этому типу детерогентов относятся производные аминокислот, которые способны и в кислой и в щелочной среде образовывать поверхностноактивные ионы:

$$C_{12}H_{25}—\overset{+}{N}H_2—CH_2—CH_2—COOH \overset{H^+}{\rightleftarrows}$$

кислая среда

$$\rightleftarrows C_{12}H_{25}—\overset{+}{N}H_2—CH_2—CH_2—COO^- \overset{OH^-}{\rightleftarrows}$$

нейтральная среда

$$\rightleftarrows C_{12}H_{25}—NH—CH_2—CH_2—COO^-$$

щелочная среда

Таким образом, в кислой среде эти соединения являются катионоактивными, а в щелочной — анионоактивными моющими веществами. Амфотерные поверхностноактивные соединения обладают хорошей пенообразующей способностью, легко адсорбируются на отмываемой поверхности, устойчивы к жесткой воде и являются превосходными эмульгаторами. Сочетая в себе свойства как анионоактивных, так и катионоактивных веществ, их справедливо считают универсальными и очень перспективными моющими веществами.

Неионогенные моющие препараты не диссоциируют в водных растворах и не образуют ионов. Растворимость в воде неионогенных детерогентов обусловлена наличием в их молекулах достаточно длинного, полярного (гидрофильного) остатка полимерного спирта — полиэтиленгликоля, например у олеиновокислого эфира триэтиленгликоля:

$$\underbrace{CH_3—(CH_2)_7—CH{=}CH—(CH_2)_7—}_{\text{неполярная (гидрофобная) часть}}$$

$$—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—\underbrace{O—(CH_2)_2—O—(CH_2)_2—O—(CH_2)_2—OH}_{\text{полярная (гидрофильная) часть}}$$

Сначала неионогенный препарат образует с водой гидраты за счет образования водородных связей между электроотрицательными атомами кислорода триэтиленгликолевого остатка и молекулами воды. Полученная таким образом гидратированная молекула приобретает способность растворяться в воде. Наличие в водных растворах солей металлов и других реагентов не препятствует растворению неионогенных детерогентов, поэтому они с равным успехом применяются как в мягкой, так и в жесткой

воде, как в нейтральных, так и в кислых, щелочных и солевых растворах.

При нагревании прозрачных водных растворов неиногенных детерогентов до температуры 70—80 °С наблюдается помутнение этих растворов вследствие выпадения из них капелек или кристаллов моющего вещества. При постепенном охлаждении появившаяся муть исчезает и вновь образуется прозрачный раствор. Это объясняется тем, что при повышенной температуре непрочные водородные связи между молекулами воды и кислорода полиэтиленгликолевого остатка ослабевают — происходит дегидратация, и неионогенное вещество теряет способность растворяться в воде. При охлаждении вновь происходит образование гидратов и растворение вещества. Следует, однако, отметить, что помутневшие растворы не теряют своей моющей активности.

Неионогенные детерогенты по внешнему виду представляют собой вязкие пасты желтоватого цвета, которые широко применяются в текстильной промышленности при различных процессах подготовки сырья и обработки готовых изделий, в прачечных для стирки белья.

Синтетические моющие вещества в чистом виде используются только в промышленности, для бытовых же целей чаще всего готовят специальные смеси, в состав которых, кроме самих детерогентов, входят различные полезные добавки:

улучшающие пенообразование (алкилоамиды),

предотвращающие осаждение на ткань смытых загрязнений (карбоксиметилцеллюлоза),

повышающие моющую активность ПАВ (полифосфат натрия),

снижающие процесс коррозии металла стиральных машин (силикат натрия),

щелочные препараты для умягчения воды (сода),

вещества, отбеливающие ткань (перборат натрия),

душистые вещества, придающие моющему раствору и белью приятный запах (отдушка).

Эти вещества в том или ином количестве входят в состав товарных порошков синтетических моющих препаратов и часто определяют их целевое назначение. Например, такие порошки, как «Новость», «Волна», «Космос», не содержат соды и других щелочных веществ и рекомендуются для стирки шерстяных и шелковых изделий, для которых щелочь вредна; а такие препараты, как «Астра» или «Эра», включают в свой состав соду, силикат и полифосфат натрия и рекомендуются для стирки хлопчатобумажных и льняных тканей, которые не повреждаются щелочью.

Хотя в настоящее время известно несколько сотен наименований моющих препаратов, многие из которых можно найти на прилавках магазинов, состав их рецептур довольно близок и отличается друг от друга в соотношениях полезных добавок очень незначительно. Последнее время более перспективным оказалось изготавливать бытовые моющие препараты не в виде порошков,

а в виде паст и густых жидкостей. Во-первых, при изготовлении паст и жидкостей мы избегаем таких дорогостоящих и малопроизводительных операций, как сушка, размол, смешивание с добавками и фасовка порошков; кроме того, жидкие детерогенты легче хранить, перевозить снижая при этом потери на распыл основного поверхностноактивного вещества. Пасты и жидкие моющие вещества легче дозировать при стирке, а это также является немаловажным фактором. Дело в том, что для достижения хорошего эффекта стирки вовсе необязательны большие количества ПАВ, более того, значительные количества моющего вещества при стирке могут оказаться вредными. Это объясняется тем, что детерогенты состоят из отдельных молекул только в очень разбавленных растворах. Увеличение концентрации таких растворов до 2—3% приводит к тому, что молекулы поверхностноактивных веществ начинают объединяться, образуя агрегаты молекул мицеллы. Молекулы детерогентов объединяются в мицеллы за счет неполярных углеводородных цепей, а полярные группы образуют наружный слой мицеллы. В разбавленных растворах детерогентов получаются преимущественно шарообразные мицеллы (рис. 43), которые успешно осуществляют моющий процесс. С повышением концентрации водных растворов детерогентов сперва растет количество шарообразных мицелл, а затем они начинают преобразовываться в вытянутые пластинчатые мицеллы. При концентрации около 7—8% появляются сплошные мицеллярные слои, раствор детерогента сильно загустевает и теряет свою текучесть и моющую активность. Это означает, что распространенное в быту мнение, что для лучшей стирки нужно брать побольше порошка, неправильно и даже вредно, не говоря уже о том, что приводит к непроизводительному и излишнему расходу детерогента. При стирке дома всегда нужно придерживаться тех указаний, которые даны на этикетке моющего препарата.

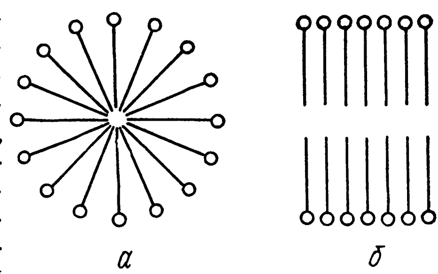


Рис. 43. Мицеллы:
а — сферическая, *б* — пластинчатая.

При значительном росте производства и потребления синтетических моющих средств возникла очень серьезная проблема сохранения чистоты водных бассейнов. Многие синтетические поверхностноактивные вещества очень медленно, а отдельные и совсем не разрушаются микроорганизмами. Такие детерогенты вместе с бытовыми и особенно промышленными стоками попадают в естественные водоемы — реки, изменяют поверхностное натяжение природных вод. В результате этого значительно меняется растительный и животный мир этих водоемов, погибает рыба и другие живые организмы, сильно развиваются некоторые виды

зеленых водорослей, вода цветет, в ней начинаются гнилостные и другие вредные процессы. Например, на реке Темзе погибла вся живность и даже стало затруднено судоходство из-за большого количества пены, скопившейся в черте Лондона. Эта пена — результат большого количества бытовых и промышленных стоков детерогентов в реку без предварительного их обезвреживания.

В нашей стране вопросы охраны природы решаются централизованно. Коммунистическая партия и Советское правительство уделяют этой важной народнохозяйственной проблеме большое внимание. Яркий пример тому — принятие Верховным Советом СССР Закона об охране природных богатств нашей Родины.

В Советском Союзе запрещено производство синтетических моющих веществ, промышленные и бытовые стоки которых не усваиваются микроорганизмами и биологически не разрушаются. С другой стороны, ведутся интенсивные работы по синтезу легко расщепляющихся детерогентов, внедряются в промышленность новые типы моющих веществ, на предприятиях создаются системы очистительных сооружений, в которых промышленные стоки перед сливом их в водоемы обезвреживаются.

Л. М. Шулов

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

НЕМНОГО ИСТОРИИ

В целом проблема запахов и обоняния находится в очень здоровом состоянии, поскольку вопросов в ней гораздо больше, чем ответов, причем путей для поисков ответов в настоящее время больше, чем когда-либо.

Р. Х. Райта. «Наука о запахах»

Среди диковинных товаров, которые когда-то привозили купцы из своих далеких заморских странствий, одними из самых ценных были смолы, бальзамы, экзотические масла. На протяжении веков легендами были окружены такие вещества, как амбра, сандаловое масло, мускус.

Искусство парфюмерии, зародившееся на Востоке, через Грецию проникло в Рим, где достигло необычайного расцвета благодаря широкому применению благовонных масел. С ростом цивилизации применение душистых веществ все более расширялось и постепенно стало повсеместным. Сейчас, пожалуй, трудно найти на земном шаре уголок, где бы в той или иной степени не использовались душистые вещества. Духи и одеколоны, различные кремы, зубная паста, лекарства, табак, мыло, кондитерские из-

делия, губная помада, стиральные порошки, дезодораторы для уничтожения дурных запахов — вот области применения душистых веществ.

МАТЧ ПРИРОДА — ХИМИЯ; ВЕДЕТ ХИМИЯ!

Химикам сейчас известно более 3 млн. органических соединений. Из них примерно 400 тыс. имеют сравнительно отчетливый запах. Однако лишь небольшая часть пахучих веществ относится к душистым веществам — соединениям, которые обладают характерным, приятным запахом и находят применение в парфюмерии, косметике, пищевой промышленности и т. п.

Долгие годы «фабрики запахов», вырабатывающие парфюмерную и косметическую продукцию, использовали исключительно натуральные продукты — эфирные масла, смолы, бальзамы, мускус, амбру, сухое растительное сырье (гвоздику, корицу, ваниль, дубовый мох). Громадные площади плодородных земель были заняты под посевы герани, мяты, мускатного шалфея, лаванды, розы и других растений, из которых извлекают эфирные масла. Только в нашей стране вырабатывается около 40 наименований эфирных масел.

Душистые вещества —основа парфюмерных изделий: духов, одеколонов и других, представляющих собой сложные смеси душистых веществ, растворенных в спирте. Следует сказать, что некоторые душистые вещества обладают не совсем приятным запахом, однако искусство парфюмеров объединяет их запахи в настоящие «ароматные букеты». А это совсем непросто: в духах «Подарочные», например, более 50 компонентов.

С развитием парфюмерии натуральные источники уже не в состоянии были удовлетворить возрастающие потребности. Подумайте: для получения 1 *кг* розового масла нужно переработать 1—3 *т* лепестков розы! На помощь природе, как и в других случаях, пришла химия. Прогресс в синтезе душистых веществ, используемых для замены дефицитных и дорогих эфирных масел, позволил сделать парфюмерно-косметические изделия массовыми и доступными.

Всего около ста лет отделяют нас от того времени, когда в лабораториях ученых душистые вещества были впервые получены искусственным путем, притом подчас совершенно случайно. А сейчас только наша отечественная промышленность выпускает в год около 4 тыс. *т* синтетических душистых веществ (СДВ), свыше 150 наименований. Используя это ароматное сырье, лишь две крупнейшие фабрики Советского Союза — «Новая заря» и «Свобода» — вырабатывают в сутки около 1 млн. косметических изделий и более 400 тыс. флаконов духов и одеколонов. Одних только наименований парфюмерно-косметической продукции у нас в стране более 1000.

Отечественная промышленность СДВ, созданная после Октябрьской революции, занимает сейчас одно из первых мест в мире по объему и ассортименту выпускаемой продукции. Для получения душистых веществ используются самые современные методы органического синтеза. Возглавляет шеренгу наших «душистых» заводов Калужский комбинат СДВ — крупнейшее в мире предприятие по синтезу душистых веществ. Методы синтеза большинства душистых веществ разработаны учеными Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических и натуральных душистых веществ, созданного после Великой Отечественной войны.

Перед химиками-исследователями стоят большие задачи:

разработать новые методы синтеза душистых веществ из доступных продуктов переработки нефти, каменного угля, скипидара;

постоянно улучшать технологию синтеза душистых веществ;

расширять ассортимент душистых веществ за счет синтеза соединений, не встречающихся в природе.

В настоящее время разработаны методы синтеза почти всех душистых веществ, добывавшихся ранее из природного сырья, и создан ряд новых, не найденных в природе. Из химического, а не из природного сырья получают теперь ментол с запахом перечной мяты; цитраль, пахнущий лимоном; известный всем ванилин; ирон с нежным ароматом фиалки и многие другие.

Среди синтетических душистых веществ имеются представители самых различных химических классов: спирты, эфиры, альдегиды и др. Приведем химические структуры некоторых душистых веществ (в скобках указана парфюмерная характеристика — запах):

Спирты

CH_2CH_2OH — фенилэтиловый спирт (роза)

$CH{=}CHCH_2OH$ — коричный спирт (гиацинт)

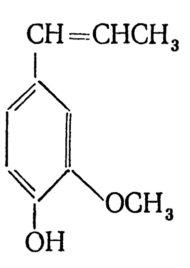
CH_3, OH, CH_3, CH_3 — терпинеол (сирень)

CH_3, CH_3, $CH{=}CH_2$, OH, CH — линалоол (ландыш)

Простые эфиры

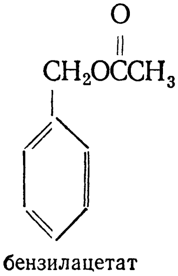
дифенилоксид
(герань)

яра-яра
(черемуха)



изоэвгенол
(гвоздика)

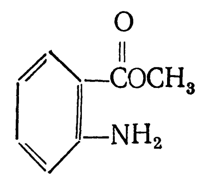
Сложные эфиры



бензилацетат
(жасмин)

$CH_3COCH_2CH_2CH(CH_3)_2$

изоамилацетат
(груша)



метилантранилат
(цветы апельсинового дерева)

Лактоны

кумарин
(свежее сено)

$CH_2(CH_2)_{14}C{=}O$ — O —

пентадеканолид
(мускус)

Альдегиды

цитраль
(лимон)

обепин
(боярышник)

ванилин
(стручки ванили)

бензальдегид
(масло горького миндаля)

Кетоны

CH_3 CH_3 O ‖ $CH{=}CHCCH_3$ CH_3

ионон (фиалка)

$-(CH_2)_5CH_3$ C ‖ O

дигидрожасмон (жасмин)

НУЖНА КЛАССИФИКАЦИЯ!

Каждая научная дисциплина начинается с определений и классификации. К сожалению, науке о запахах в этом отношении не повезло. Вместо точных цифровых данных, которыми мы пользуемся для характеристики света, звука и цвета, в данном случае приходится оперировать весьма субъективными и неопределенными понятиями: запах зелени, цветочный запах и т. п. Надежных объективных методов определения характера запаха еще, увы, не существует, хотя в ряде стран и ведутся работы в этом направлении. Ученые пытаются создать аппарат — «искусственный нос».

Не удалось разработать и строгой классификации запахов душистых веществ. Попытки положить в основу этой классификации химическое строение душистых веществ или их физические свойства не увенчались пока успехом. Понятно поэтому, что до точного научного прогнозирования запаха новых, несинтезированных соединений еще далеко.

Исходя из чисто эмоционального восприятия, можно говорить о приятных, безразличных и неприятных запахах. В разное время предлагалось несколько вариантов классификации веществ по запаху. В Японии давно известна классификация Каибары, делящая запах на пять видов: благоуханные, животные, пригорелые, запахи сырого мяса и рыбы, земли и гнили. Одна из самых старых классификаций (Линней, 1756 г.) предусматривала семь классов, а одна из более поздних (Цваардемакер, 1914 г.) — девять. Была даже предпринята попытка разделения запахов по шкале музыкальных нот (от самой высокой ноты до самой низкой).

Общий недостаток всех названных и других подобных систем классификации — полная субъективность оценки при отнесении пахучих веществ к тем или иным классам. Вполне вероятно, что основная причина неудач предложенных классификацией — ошибочное представление о существовании лишь небольшого числа так называемых первичных (основных) запахов. Конечно, очень заманчиво было бы установить наличие таких основных запахов и положить их в основу классификации.

Запах зависит от строения вещества!

Вопрос о зависимости запаха веществ от их строения уже многие годы занимает умы ученых. Однако и по сей день ясности в этом вопросе нет. Несомненно, запах веществ во многом зависит от их строения. Тем не менее все попытки сделать на этой основе какие-то общие выводы наталкивались на большое число исключений, сводивших на нет все предполагавшиеся общие закономерности.

Известно много соединений, близких по строению, но отличающихся по запаху. Из приведенных ниже трех соединений первое имеет запах амбры, второе без запаха, а третье обладает сильным фруктовым запахом:

Известны и соединения, различные по строению, но обладающие, к полному изумлению исследователей, сходным запахом. Несравнимы структуры камфары, метилизобутилкетона и гексахлорэтана, однако всем им присущ камфарный запах:

O CH_3

$CH_3CCH_2CHCH_3$

Малейшее изменение в структуре пахучих веществ приводит к ослаблению или усилению запаха, а иногда и к полному его исчезновению.

Один из путей, по которому идут исследователи, — выявление зависимости между строением и запахом в определенных классах органических соединений. Не менее важен и другой путь — тщательный выбор ограниченного числа наиболее характерных видов запаха и изучение всех соединений различного химического строения, которые обладают этим запахом

Какие же структурные факторы влияют на запах органических соединений? Основные из них — величина и форма молекулы, наличие двойных связей, расположение заместителей и их структура, изомерия (в том числе и пространственная изомерия).

Наиболее подробно исследованы группы душистых веществ со своеобразным, так называемым мускусным запахом. Постараемся показать влияние на запах упомянутых выше факторов на примере этих соединений. Запах мускусных препаратов, а также способность этих веществ облагораживать и фиксировать композиции запахов обусловили их широкое использование в парфюмерии.

Долгие годы единственным источником веществ с мускусным запахом оставались природные продукты животного и растительного происхождения. Носители мускусного запаха были выделены и исследованы только в нашем столетии. Разгадка строения этих природных соединений, а затем их синтез из химических продуктов рассматривались в свое время как одно из крупных достижений органической химии.

Синтезом соединений с мускусным запахом занимались многие известные химики-органики: Л. Ружичка, А. Е. Чичибабин, В. М. Родионов, В. Н. Белов. Их исследования привели к разработке синтетических методов, позволивших создать целую серию искусственных веществ с мускусным запахом. Любопытно, что структура многих из них не имеет ничего общего со структурой природных продуктов, в то время как запах их в ряде случаев гораздо сильнее, чем у продуктов натурального происхождения.

Среди мускусных соединений встречаются представители самых различных химических классов: макроциклические соединения, содержащие замкнутый цикл из метиленовых групп $—CH_2—$ (например, природный продукт мускон, выделенный из мускуса кабарги), ароматические соединения (например, широко известный синтетический продукт мускус амбровый) и даже стероидные соединения, близкие по строению к половым гормонам (например, андростенол):

CH_3 | $CHCH_2CO$ | $(CH_2)_{12}$

мускон

CH_3, NO_2, NO_2, OCH_3, $C(CH_3)_3$

мускус амбровый

CH_3, CH_3, HO, H

Большое значение для появления мускусного запаха, в частности в макроциклических соединениях, имеет величина молекулы. Макроциклические кетоны

$$\overbrace{-CH_2-CH_2- \;\cdots\cdots\; -CH_2-CH_2-}^{n}$$
$$\underset{\underset{O}{\|}}{C}$$

содержащие 10—12 атомов углерода ($n=9-11$), имеют камфарный запах; при $n=12$ запах меняется на кедровый, а при $n=13-17$ — на мускусный. При дальнейшем увеличении числа атомов углерода запах постепенно ослабевает и затем вообще исчезает.

В некоторых макроциклических соединениях с мускусным запахом одна из CH_2-групп может быть замена гетероатомом (азот, кислород, сера), при этом запах мускуса сохраняется:

$$\begin{array}{l} \ulcorner\!-\!-\!-NH \\ | \qquad\quad | \\ (CH_2)_n \quad C=O \\ | \qquad\quad | \\ \llcorner\!-\!-\!-NH \end{array}$$

полиметиленмочевины

$$\begin{array}{l} (CH_2)_n-C=O \\ | \qquad\quad | \\ \llcorner\!-\!-\!-\!-O \end{array}$$

макроциклические лактоны

$$\begin{array}{l} S-(CH_2)_n-C=O \\ | \qquad\qquad\quad | \\ \llcorner-(CH_2)_m-O \end{array}$$

макроциклические тиалактоны

На силу мускусного запаха часто влияет число функциональных групп (например, кето-группы $>C=O$). Обычно (но не всегда) две такие группы ослабляют запах. Так, среди соединений с двумя кето-группами диэфиры обладают слабым мускусным запахом, дилактоны тоже слабым, но слегка сладковатым запахом, а дикетоны вовсе не имеют запаха:

$$\begin{array}{l} O \qquad\qquad\quad O \\ \| \qquad\qquad\quad \| \\ C-(CH_2)_n-C \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O-(CH_2)_m-O \end{array}$$

макроциклические диэфиры

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad O \\ \qquad\qquad\qquad \| \\ O-(CH_2)_n-C \\ | \qquad\qquad\quad | \\ C-(CH_2)_m-O \\ \| \\ O \end{array}$$

макроциклические дилактоны

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ \ulcorner\!-\!-C\!-\!-\urcorner \\ (CH_2)_n \qquad (CH_2)_m \\ \llcorner\!-\!-C\!-\!-\lrcorner \\ \| \\ O \end{array}$$

макроциклические дикетоны

Введение второй кето-группы убивает мускусный запах и у производных тетралина:

мускусный запах

без запаха

Однако мы тут же сталкиваемся с исключением. Так, некоторые соединения, например этиленбрассилат

$$\begin{array}{ccc} O & & O \\ \| & & \| \\ C & -(CH_2)_{11}- & C \\ | & & | \\ O & -(CH_2)_2- & O \end{array}$$

с теми же двумя функциональными группами имеют сильный мускусный запах.

Мускусный запах во многом зависит от изомерии. Так, из трех изомерных тетралиновых мускусов

первый обладает слабым, второй более сильным, а третий интенсивным запахом.

Решающим для наличия мускусного запаха часто служит характер заместителей, в частности алкильных. Введение разветвленного заместителя, особенно третично-бутильного, как правило, усиливает запах. При этом следует отметить, что разветвление цепи атомов, например введение гемдиметильной группировки $>C(CH_3)_2$, вообще имеет большое значение в химии душистых веществ. Из приведенных ниже двух нитромускусов (производных бензола, содержащих одну или несколько нитрогрупп и обладающих мускусным запахом) первое соединение с алкильным радикалом нормального строения лишено запаха, а второе — с разветвленным третично-бутильным радикалом — обладает сильным мускусным запахом:

CH_3, NO_2, NO_2, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, NO_2 CH_3, NO_2, NO_2, $(CH_3)_3C$, NO_2

Весьма интересна и такая особенность, как пространственное экранирование функциональной группы. Если в молекуле вещества рядом с функциональной группой присутствует объемистый алкильный заместитель, который экранирует, как бы заслоняет собой эту группу (затрудняет подход к ней), то такие соединения обладают более слабым запахом или вообще лишены его:

O, $\|$, CCH_3, $(CH_3)_3C$, $C(CH_3)_3$ O, $\|$, CCH_3, $(CH_3)_3C$, $C(CH_3)_3$

кето-группа не экранирована; сильный запах

кето-группа экранирована; запах практически отсутствует

Все эти данные о зависимости мускусного запаха от строения вещества хотя и убедительны, но отнюдь не исчерпывающи. Более того, иногда они столь противоречивы, что делать какие-либо общие заключения пока еще преждевременно.

Тысячи вариантов дарят нам природа и химия, но вместе с ними возникают и сотни проблем, трудностей, загадок. Множество сложных вопросов стоит перед учеными, работающими в этой области: классификация запахов и природа обоняния, синтез новых душистых веществ и моделирование процесса обоняния, влияние химического строения на запах и создание «электронного носа»... Нужны новые теории, новые методы, новые подходы... Наука о запахах ждет своих исследователей.

А. А. Грабецкий

ИЗ ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

В прежние времена эпидемии чумы, холеры, тифа, оспы и многих других болезней уносили миллионы человеческих жизней, опустошали целые города и села. С давних времен человечество ведет упорную борьбу с различными заболеваниями. На разных ступенях развития культуры люди применяли для борьбы с болезнями те или иные средства, непрерывно их совершенствовали. Постепенно изучая травы, листья, кору, корни, цветы, ягоды, семена, плоды, люди находили средства, помогающие им при недомоганиях.

Долгое время причины болезней оставались неизвестными, и люди объясняли их действием сверхъестественных сил. Лечение сопровождалось обычно таинственными обрядами и заклинаниями, лекарствам приписывалась божественная сила.

Много ценных лекарственных трав было найдено в результате наблюдения за животными. Древнегреческий врач Меламп Агросский, наблюдая за козами, обнаружил, что поедание ими растения чемерицы оказывало стабильное действие на организм. С этой целью он стал впоследствии применять это растение как лекарство.

В аравийских рукописях (XV в.) имеется интересная запись: абиссинские пастухи обратили внимание, что козы, съевшие листья кофейного кустарника, ночью не спят, а прыгают и резвятся. Этим фактором заинтересовались монахи близлежащего монастыря и решили проверить на себе. Они стали употреблять листья и плоды кофейного кустарника. Известие о возбуждающем действии кофе быстро распространилось по всей Африке и Европе.

В Египте, Индии, Греции и других странах с незапамятных времен известны многие лекарственные вещества растительного, животного и минерального происхождения. Имеются данные о том, что соединения ртути применялись врачами для лечения кожных болезней еще задолго до нашей эры.

Сохранилось предание, будто Тамерлан пощадил город Тав-

риз из-за того, что тавризцы ртутной мазью избавили его войско от насекомых.

Знаменитый врач Гиппократ (460—377 гг. до н. э.) сделал первую попытку систематизации лекарственных веществ.

В дальнейшем стали делить лекарственные вещества по характеру их действия на организм: сердечные, мочегонные, жаропонижающие, снотворные и другие классы. Они получили название «Галеновые препараты» по имени римского врача Галена (131—201), развившего учение Гиппократа. Но такое деление лекарственных веществ имеет лишь условное значение, так как каждое из них воздействует на весь организм.

Уже во времена Гиппократа было известно, что лекарственные вещества оказывают при одних условиях желаемое действие, а при других ухудшают здоровье человека. Греческое слово «фармакон» обозначает лекарство и яд. Сильнейший яд — змеиный — находит применение и в качестве лекарства. Не случайно в эмблеме медицины значится змея...

Древними врачами было также подмечено, что организм человека постепенно привыкает к лекарствам и ядам. Имеются данные, что царь Митридат Понтийский (120—63 гг. до н. э.), очевидно, боясь быть отравленным, пытался повысить сопротивляемость своего организма к ядам. Он вскармливал уток зельем, содержащим 54 ядовитых вещества, а кровь уток принимал в пищу. Современники сложили про Митридата такую легенду: побежденный врагами, он вынужден был лишить себя жизни мечом, так как никакие яды уже на него не действовали.

В учении о лекарственных веществах и их действии на организм прославился Авиценна (980—1037 гг.). Его книги на Востоке сохранили значение и до настоящего времени.

В XVI в. развитие естествознания и применения химических препаратов при лечении болезней создают новое направление, получившее название ятрохимии (ятрохимия — врачебная лечебная химия).

Ятрохимики, несомненно, способствовали изучению химических превращений. Развитие лабораторного эксперимента привело к открытию целого ряда новых соединений, которые оказывали то или иное влияние на организм. Проходило много времени, прежде чем то или иное соединение стало применяться в качестве лекарства. Примером может служить история открытия и применения эфира. В XVI в. было получено летучее и пахнущее вещество при нагревании равных частей винного спирта и купоросного масла (так в те времена называли серную кислоту). Парацельс, один из основателей ятрохимии, наблюдал, что от этого вещества, которое он называл «серой», куры засыпают, а затем пробуждаются. Он же отметил сладкий вкус «серы» и что она может уменьшать боль и страдания больных. Сто лет спустя было вновь открыто это вещество, названное эфиром, а затем — серным эфиром. В 1807 г. было установлено, что вещество с та-

кими же свойствами может быть получено из спирта и фосфорной кислоты, поэтому эпитет «серный» отпал.

С 1847 г. диэтиловый эфир стал широко применяться на раненых русским хирургом Н. И. Пироговым. Постепенно применение лекарств становилось на научную основу.

С начала XIX в. химики разных стран стали широко исследовать природные вещества, что привело к выделению целого ряда органических соединений в чистом виде. Так, например, из таких давно употребляемых продуктов, как чай, кофе, какао, было выделено вещество, названное кофеином или теином. Оно освежающе действует на организм человека, сообщает ему бодрость.

Многие из выделенных естественных соединений оказались важными лекарственными веществами, например различные эфирные масла, камфора, глюкозиды и особенно алкалоиды, как, например, хинин и морфин.

С целебным действием коры хинного дерева европейская медицина познакомилась еще в XVII в. С доисторических времен она была средством народной медицины жителей Центральной и Южной Америки и долго ими охранялась от европейцев. В России хинная корка стала служить лекарством в XVII в., ее применение способствовало развитию аптечного дела.

Малярия приносила человечеству страшные бедствия. Обладатели хинной корки наживали крупные барыши. Голландские колонизаторы стали разводить на Индонезийских островах целые плантации хинного дерева.

В 1816 г. профессор Гизе из хинной корки выделил чистый алколоид — хинин, который стали употреблять в виде сернокислых и солянокислых солей. После этого открытия для лечения больных от малярии достаточно было принять 1—1,5 *г* хинина вместо настоя из 120 *г* хинной корки.

На хинин устанавливалась высокая цена. Возникла жизненная необходимость получить хинин синтетическим путем. Первый шаг в изучении химического строения хинина сделал А. А. Воскресенский.

Однако химическая структура хинина оказалась очень сложной, и ее удалось установить совсем недавно. Синтез хинина был осуществлен в 1944 г., но промышленное получение обходилось значительно дороже получения его из коры хинного дерева.

Структурная формула хинина такова:

В конце XIX в. было установлено, что производные анилина обладают жаропонижающим действием, тогда как сам анилин — яд.

Началась новая эра синтеза лекарственных веществ, таких, как антипирин, фенацетин, аспирин, пирамидон и др.

В Советском Союзе еще до Великой Отечественной войны было налажено промышленное производство полноценных заменителей хинина — плазмацида и акрихина, был синтезирован также бигумаль.

Новый препарат не только излечивает малярию, но и предохраняет от этого заболевания.

Малярия, мучившая больных годами, стала излечиваться современными препаратами за 7—10 дней. Сейчас эту болезнь можно считать ликвидированной.

Со второй половины XIX в. начинается более успешная борьба с инфекционными заболеваниями благодаря исследованиям Л. Пастера. Он доказал, что причина заразных болезней — различные микробы, которые попадают в организм человека. Идеи Л. Пастера нашли применение прежде всего в хирургической практике. Смачивание раны фенолом, иодом и другими антисептическими веществами, убивающими бактерии, ускоряло заживление ран.

Вслед за этим перед врачами открылась заманчивая перспектива уничтожения болезнетворных микроорганизмов не только на подступах к организму, но и в нем.

Практическое развитие химиотерапии связано с деятельностью П. Эрлиха.

П. Эрлиху удалось синтезировать мышьяксодержащее органическое вещество, уничтожающее возбудителей сонной болезни, но оно, однако, оказалось ядовитым и для человеческого организма. Вместо него были синтезированы другие вещества, гораздо более активные и менее ядовитые.

Новый этап в развитии химиотерапии начался с открытия сульфаниламидных препаратов.

Стрептоцид, сульфидин и родственные им органические соединения оказались очень эффективным средством против возбудителей многих болезней и в малых дозах сравнительно безвредными для человека.

Кроме того, при выяснении механизма действия сульфамидных препаратов были получены важные результаты, которые послужили отправной точкой для синтезов еще более совершенных лекарственных веществ.

Примером сульфосоединения может служить сульфоанилин, или сульфаниловая кислота, получаемая нагреванием анилина с концентрированной серной кислотой.

Если заместить гидроксил сульфогруппы на аминогруппу, мы переходим к новому классу соединений — амидам сульфокислот:

$$C_6H_5NH_2 \longrightarrow HO{-}SO_2{-}C_6H_4{-}NH_2 \longrightarrow H_2N{-}SO_2{-}C_6H_4{-}NH_2$$

Сульфаниламид был синтезирован еще в 1908 г. Однако испытание действия на бактерии различных органических соединений, содержащих сульфоноамидную группу, было произведено, по-видимому, только в 1929 г. Подмечено, что сульфаниламид и его производные оказывают губительное действие на определенный вид болезнетворных микробов — стрептококки. Родоначальник целого класса таких соединений — сульфаниламид — получил поэтому другое название: стрептоцид, что означает «убивающий стрептококков». Белый стрептоцид и сейчас находит применение в медицине. Он представляет собой бесцветный плохо растворимый в воде порошок.

Долго не удавалось синтезировать такой сульфаниламидный препарат, который обладал бы сильным действием против кокков, вызывающих воспаление легких и менингит. Советские химики И. Я. Постовский и Л. И. Болдырев в 1937 г. впервые синтезировали такой препарат — сульфидин.

Формулу сульфидина можно изобразить так:

$$H_2N{-}C_6H_4{-}SO_2{-}HN{-}C_5H_4N$$

Сульфидин представляет белый мало растворимый в воде порошок без запаха и вкуса.

В настоящее время созданы менее токсичные и гораздо более эффективные сульфаниламидные препараты, чем сульфидин, — норсульфазол, сульфадимезин, фталазол, сульгин и др.

Из нескольких тысяч синтезированных сульфаниламидных препаратов в лечебную практику вошло немногим больше 20.

Передовые русские врачи В. А. Манассеин и А. Г. Полотебнов еще в 1871 г. установили, что очень распространенный плесневый грибок вида Penicillum препятствует росту болезнетворных микробов и что в жидкости, в которой находится плесень, не появляются микробы. А. Г. Полотебнов первый использовал эти наблюдения в медицинской практике: с помощью плесени он стал успешно лечить гнойные раны. Плесень, считавшаяся чуть ли не

носителем болезней, оказалась целебной! К сожалению, это выдающееся открытие не получило широкой известности и не было в достаточной мере оценено современниками. Прошло 60 лет, и свойства зеленой плесени были снова открыты.

В 1928 г. Флеминг заметил, что случайно попавшая на питательную среду плесень оказывала губительные действия на находящихся вблизи нее микробов. Из этих наблюдений было сделано предположение, что плесневый грибок выделяет в окружающую среду какое-то вещество, обладающее большой противобактериальной активностью. Это вещество было названо пенициллином.

В 1942 г., независимо от английских исследователей, профессором З. В. Ермольевой с сотрудниками был получен советский пенициллин.

О высокой эффективности пенициллина можно заключить из следующих данных: карболовая кислота (фенол) задерживает рост определенного вида гноеродных стафилококков лишь в разведении не больше чем 1 : 300, тогда как пенициллин прекращает развитие этих микробов даже в огромном разведении — 1 : 80 000 000.

Оказалось, что пенициллин, полученный из различных штаммов плесневого грибка, имеет не совсем одинаковое химическое строение. Различные виды пенициллина отличаются и физиологической активностью.

В 1944 г. З. Ваксманом был выделен из культуры лучистого грибка новый антибиотик — стрептомицин. Он оказался активным препаратом. Он применяется для лечения тяжелых форм туберкулеза, например туберкулезного менингита. Стрептомицин представляет собой белый кристаллический порошок; эмпирическая формула этого вещества — $C_{21}H_{39}N_7O_{12}$.

В наше время, когда ассортимент лекарств чрезвычайно возрос, налажено их фабричное производство и они стали доступными каждому, необходимо все время помнить не только о пользе, но и о том, что совершенно безобидных для организма лекарств не существует. Как правило, лекарства можно применять только по назначению врача.

Изучение зависимости между химическим строением веществ и их действием на организм человека позволило установить определенные закономерности. На их основе можно предсказать, как надо изменить химическое строение вещества, с тем чтобы усилить его действие.

Но в настоящее время отсутствуют готовые теории целенаправленных поисков новых веществ. Поэтому приходится затрачивать много времени на создание большого количества веществ и отбор среди наиболее активных.

7—823

А. М. Бутлеров,
А. П. Бородин[1]

ИЗ ВОСПОМИНАНИЙ О НИКОЛАЕ НИКОЛАЕВИЧЕ ЗИНИНЕ

Николай Николаевич Зинин родился в 1812 г., 25 августа, на одной из далеких окраин России, близ границы Персии, в Шуше, за Кавказом. В самом раннем детстве, нескольких дней от роду, Н. Н. лишился своих родителей, умерших один вслед за другим. Остался он на руках своих старших сестер, родных ему только по отцу. Но и с ними не пришлось ему долго оставаться: какая-то эпидемия посетила тот край, и ею тяжело поражены были и Н. Н., и его сестры. Когда Н. Н. выздоровел и пришел в себя, то услышал весть о смерти обеих сестер. Ребенком он остался таким образом одинокий в далекой стране; но у него были родственники во внутренних губерниях России: дядя в Саратове и замужняя сестра в Пензе. Его перевезли в Саратов к дяде и отдали в гимназию. Под руководством дяди Зинин начал было приготовляться к вступлению в Институт инженеро́в путей сообщения, но внезапная смерть дяди помешала осуществиться этому намерению. Оставив в стороне мысль о далеком и недостижимом теперь, по его средствам, Петербурге, он отправился в Казань, для поступления в университет, и там очень скоро сумел обратить на себя внимание своими блестящими дарованиями.

О гимназической жизни Н. Н. в Саратове имеется лишь немного сведений. По своим замечательным способностям и блестящим успехам в учении Н. Н. сильно выдавался уже и тогда между своими товарищами. Его необычайная память считалась почти чудом, а знаниями он превосходил всех соучеников, которые постоянно обращались к нему за разъяснениями. Особенно по латинскому языку Зинин был постоянным помощником и руководителем некоторых товарищей: их переводы представлялись учителю не иначе, как после просмотра и поправки их Зининым; и были примеры, что ученики, не особенно сильные сами по себе в латинском языке, считались хорошими благодаря помощи Зинина.

Любовь к естествознанию проявилась в Н. Н. уже и в то время: по праздникам он делал ботанические экскурсии, отправляясь на них иногда верст за десять, если не больше. Замечательные физические силы позволяли ему проводить в этих экс-

---

[1] Александр Порфирьевич Бородин (1833—1887) — выдающийся русский химик и великий композитор. Химические исследования начал еще студентом под руководством Н. Н. Зинина. Большое значение имели его работы по полимеризации и конденсации альдегидов. Входил в состав «Могучей кучки». А. П. Бородин — автор оперы «Князь Игорь», нескольких симфоний и более 40 работ по химии. (Сост.)

курсиях часов по двенадцати сряду и, возвратясь, заниматься без устали, в тот же вечер, раскладыванием собранных растений.

Н. Н. Зинин (1812—1880)

В Казани Н. Н. поступил в 1830 г. на математическое отделение тогдашнего философского факультета. И здесь он первенствовал между товарищами. На него скоро обратили внимание известные профессора: знаменитый математик Лобачевский, астроном Симонов, а также попечитель учебного округа Мусин-Пушкин, к которому Н. Н. поступил потом в дом для занятий с детьми. Влияние названных лиц, вероятно, немало способствовало закреплению Зинина в науке. Старым казанцам хорошо известно, как много теплоты душевной скрывалось под суровой на взгляд наружностью Н. И. Лобачевского, с каким вниманием относился он к возникавшим дарованиям и как умел одобрять и поощрять начинающих в их научных стремлениях.

Во время университетского курса при переходе со 2-го разряда (курса) на 3-й (в то время последний) Зинин получил золотую медаль, а спустя год, при окончании курса, был снова награжден другой такой же медалью. Окончив курс со степенью кандидата, он был тотчас же определен (в 1883 г.) репетитором при профессоре физики, а спустя полгода поручили ему преподавание аналитической механики.

Результаты чтений молодого ученого были настолько удовлетворительны, что в июне того же года объявлена ему благодарность от совета университета, а осенью возложено на него еще и преподавание гидростатики и гидродинамики. Год спустя он был освобожден от чтения упомянутых математических предметов, и ему было поручено преподавание химии (12 августа 1835 г.), вскоре потом его утвердили в степени магистра по физико-математическому отделению. С этих пор Н. Н. является уже навсегда закрепленным к кафедре химии. При тогдашнем сравнительно необширном развитии наук и университетских чтений такие крутые переходы от преподавания одного факультетского предмета к преподаванию другого были не редкостью; а Н. Н., сделавшись уже и специалистом химии, приобретя в ней знаменитость, не изменил своей прежней науке и всегда с любовью и особенным интересом читал математические сочинения...

1837 г. (1 августа) Н. Н. был определен адъюнктом по кафедре химии и послан за границу на два года для научных занятий по химии. Позже эта заграничная командировка была продолжена еще на год, с тем чтобы молодой ученый посетил, кроме Германии, еще Швейцарию, Францию и Англию и, сверх химии, слушал также лекции по физике и технологии.

Осенью 1840 г. Н. Н. возвратился в Россию и остался на несколько месяцев в Петербурге, для того чтобы подвергнуться экзамену на степень доктора естественных наук и защищать представленную им в Петербургский университет диссертацию «О соединениях бензоила и об открытых новых телах, относящихся к бензоиловому ряду» [1]. Весной 1841 г. Н. Н. возвратился наконец в Казань и летом был утвержден экстраординарным профессором, но уже не по чистой химии, которую преподавал прежде и которой занимался, а по кафедре технологии.

Хотя и принужденный обменить свой настоящий предмет на другой, менее близкий сердцу, Н. Н. энергично принялся за новые исследования в области органической химии. Приблизительно через год после возвращения в Казань им уже была напечатана в «Бюллетене Академии наук» знаменитая работа над превращением нитросоединений в амины действием сероводорода.

С 1844 г. — год моего [2] поступления в Казанский университет — начинаются мои личные впечатления и воспоминания о Н. Н. Зинине. На 1-м курсе как математического, так и естественного разряда неорганическую химию читал проф. Клаус, и мне поэтому не пришлось слушать обязательно лекции Н. Н. Зинина, а поступивши в лабораторию, я сначала находился также под непосредственным руководством К. К. Клауса. Открытие рутения было в то время еще свежей новинкой, и К. К. погружен был самым прилежным образом в свои работы над платиновыми металлами. Собственно, он задал мне на первый раз приготовление препаратов сурьмы, но во время своих работ я тотчас же стал пользоваться одинаково и руководством К. К. Клауса, и советами Н. Н. Зинина. Сам Н. Н. только что получил в то время азоксибензид и вслед за ним — бензидин [3]. Шестнадцатилетний студент-новичок, я в то время, естественно, увлекался наружной стороной химических явлений и с особенным интересом любовался красивыми красными пластинками азобензола, желтой игольчатой кристаллизацией азоксибензола и блестящими серебристыми чешуйками бензидина.

Н. Н. обратил на меня внимание и скоро познакомил меня с ходом своих работ и с различными телами бензойного и нафта-

---

[1] В этой диссертации Н. Н. Зинин изложил результаты своих опытов с бензойным альдегидом, приведших его к открытию так называемой бензоиновой конденсации. (Сост.)

[2] Т. е. А. М Бутлерова.

[3] Промежуточные продукты восстановления нитробензола. (Сост.)

линного рядов, с которыми он работал прежде. Мало-помалу я стал работать по преимуществу под руководством Н. Н., который не ограничивался собственными исследованиями, а зачастую интересовался также повторением чужих опытов. Поручая их отчасти ученикам, он большую часть опыта успевал, однако, всегда вести собственными руками. Так, вместе с ним получили мы ряд уже довольно многочисленных, известных тогда производных мочевой кислоты, приготовляли производные индиго, занимались продуктами сухой перегонки «драконовой крови», добывали яблочную, галусовую, муравьиную, слизевую, щавелевую кислоты и пр. При этих разнообразных опытах ученику приходилось волей-неволей знакомиться с различными отделами органической химии, и это знакомство напрашивалось само собой, облекалось, так сказать, в плоть и кровь, потому что вещества из того или другого отдела в натуре проходили перед глазами. А неприлежным быть не приходилось, когда работалось вместе и заодно с профессором!..

Лекции его пользовались громкой репутацией, и, действительно, всякий, слышавший его как профессора или как ученого, делающего сообщение о своих исследованиях, знает, каким замечательным лектором был Зинин: его живая, образная речь всегда ярко рисовала в воображении слушателей все им излагаемое; высокий, как бы слегка крикливый тон, чрезвычайно отчетливая дикция, удивительное умение показать рельефно важные стороны предмета — все это увлекало слушателей, постоянно будило и напрягало их внимание. Он говорил обыкновенно стоя и сначала до конца держал слушателей под обаянием своей речи...

С 1845 г. Н. Н. состоял в Казанском университете ординарным профессором технологии, а в 1847 г. получил приглашение перейти на службу в С.-Петербург профессором химии в Медико-хирургическую академию, где и оставался на службе сначала в звании ординарного профессора (с 1848 по 1849 г.) и академика (с 1856 г.), потом заслуженного профессора (с 1859 по 1864 г.) и, наконец, еще в звании «директора химических работ» (с 1864 по 1874 г.).

Но не одной академии он посвящал свой труд, знание, время и опытность. Он был в то же время деятелем многих других учреждений: с 1848 г. — членом Мануфактурного совета Министерства финансов; с 1855 г. — действительным, а с 1869 г. — непременным членом Военно-медицинского ученого комитета; с 1856 г. — совещательным членом Медицинского совета Министерства внутренних дел; с 1855 г. — адъюнктом; с 1858 г. — экстраординарным, а с 1865 г. — ординарным академиком Академии наук. Избранный президентом Русского химического общества при самом его основании (1868), он потом был избран вторично и состоял в этом звании десять лет. Кроме того, он участвовал в самых разнообразных временных комиссиях и комитетах.

Заваленный постоянно массой дела самого разнообразного — лабораторного, ученого, учебного, канцелярского, обложенный книгами, журналами, протоколами, отчетами и пр., Н. Н. благодаря необыкновенной живости, энергии и редкому умению пользоваться временем, успевал управляться со всем этим. Сильный духом и телом, вечно бодрый и веселый, он умел делить свое время между аудиторией, кабинетом, канцелярией, бесчисленными заседаниями, комитетами и комиссиями, переходя непрерывно от одного дела к другому; отдых заключался для него собственно только в перемене рода занятий. При массе обязательного дела он находил всегда время читать и следить, не говоря уже о своей специальности, за движением самых разнородных отраслей знания, текущей литературы, общественной жизни и т. д. и сверх того успевал уделять еще время всякому, кто в нем нуждался. А кто только в нем не нуждался! Благодаря обширным сведениям и феноменальной памяти он был живой ходячей справочной энциклопедией по всевозможным отраслям знаний. К нему обращались за справками о новых открытиях в области химии, физики, технологии, фармации, физиологии, сравнительной анатомии, минералогии и пр., за указаниями литературных источников по разным научным вопросам вообще, за разъяснением недоразумений и противоречий в ученой литературе, за темами для диссертаций и ученых работ, за практическими советами, как обойти затруднение при добывании того или другого продукта или при обращении с каким-либо новым прибором, наконец, даже за указанием, как инъицировать какого-нибудь рака, ящерицу или черепаху и т. д. К нему шли за оценкой достоинства только что вышедшей книги, когда не имели еще времени прочесть ее, зная наверно, что Н. Н. уже успел просмотреть ее основательно. К нему же шли и за справкой о какой-нибудь статье закона, предписания, о циркуляре, приказе министра, которых никто из присяжных законников не знал, не помнил, не понимал или не умел разъяснить. Наконец, к нему шли за советом и по житейским вопросам, когда нужно было выручить бедняка-студента или врача, которых заедает нужда или над которыми стряслась какая-нибудь беда, — словом, когда нужна помощь человеку, нравственная или материальная...

Обстановка кафедры химии была в те времена самая печальная. На химию ассигновалось в год рублей 30, с правом требовать еще столько же в течение года. Прибавим, что это были времена, когда в Петербурге нельзя было иногда найти в продаже пробирного цилиндра (пробирки), когда приходилось самому делать каучуковые смычки и т. д. Лаборатория Академии представляла две грязные, мрачные комнаты со сводами, каменным полом, несколькими столами и пустыми шкафами. За неимением тяговых шкафов, перегонки, выпаривание и пр. зачастую приходилось делать на дворе, даже зимою. Об организован-

ных практических занятиях не могло быть и речи. Но и при этих условиях у Н. Н. находились всегда охотники работать. Человек пять-шесть всегда работали, частью на собственные средства, частью на личные средства Н. Н. Так продолжалось до начала 60-х годов. Я еще студентом застал в этой лаборатории у Н. Н. другого Николая Николаевича — Бекетова, который тогда занимался еще в качестве начинающего ученого, магистранта и, за неимением посуды, работал в битых черепочках и самодельных приборах. Тут же застал я в числе работающих В. Ф. Петрушевского. Несмотря на свою неприглядность, лаборатория тогда была сборным пунктом молодых ученых, исправно навещавших радушного хозяина лаборатории. В числе постоянных посетителей можно было встретить и Л. Н. Шишкова, и А. Н. Энгельгардта, и Е. В. Пеликана, который, увлекаясь серьезно химией, посещал даже все курсы Н. Н. В ту пору, еще начинающие, ученые-гости спешили поделиться результатами своих первых работ, посоветоваться с опытным авторитетным хозяином о своих идеях, планах, намерениях и пр. Лаборатория превращалась в миниатюрный химический клуб, в импровизированное заседание химического общества, где жизнь молодой русской химии кипела ключом, где велись горячие споры, где хозяин, увлекаясь сам и увлекая своих гостей, громко, высоким тенором, с жаром развивал новые идеи и, за неимением мела и доски, писал пальцем на пыльном столе уравнения тех реакций, которым впоследствии было отведено почетное место в химической литературе. Это была пора синтеза горчичного масла и пропилениловых соединений [1]. Мне живо вспоминается, как, бывало, Н. Н. приносил в лабораторию иодистый пропиленил и... десяток яблок, купленных им мимоходом на Самсониевском мосту и тщательно завязанных в платочек: дружеское угощение студенту за помощь в работе, «чтобы не скучно было». Мне живо помнятся его веселые, чисто товарищеские и большей частью всегда поучительные беседы со студентами; дружеские побранки и даже колотушки, когда кто-нибудь зазевается во время работы, напортит что-нибудь или скажет какую-нибудь глупость. Верный преданиям казанского студенчества своего времени, он любил помериться своей, действительно громадной, физической силой, схватиться с каким-нибудь дюжим студентом или доктором и побороться с ним.

Сам Н. Н. работал обыкновенно в своей домашней лаборатории. Это была крохотная комнатка при его частной квартире на Петербургской стороне. Уставленная разнокалиберными простыми столиками, она была загромождена сверху донизу. Чего только тут не было! Все углы, пол, столы, окна завалены были, по обыкновению, книгами, журналами, образцами товаров, ми-

---

[1] Радикал пропиленил (или аллил) имеет строение $—CH_2—CH=CH_2$. (Сост.)

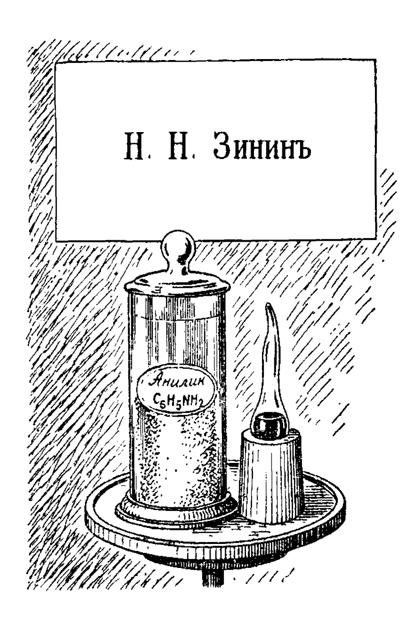


Рис. 44. Препарат анилина, приготовленного Н. Н. Зининым.

нералами, бутылями, кирпичами, битыми оконными стеклами, канцелярскими бумагами и пр. Все столы были уставлены сплошь примитивной химической посудой всякого рода, с обрывочками цедильной бумаги под нею, на таких обрывочках Н. Н. имел обыкновение записывать карандашом свои заметки и результаты опытов. Тут же стояли разные самодельные приборы, составленные из всевозможных трубочек, шнурочков, пробочек, аптекарских баночек и коробочек, импровизированные штативы и, как контраст, необходимые предметы научной роскоши: Эртлинговские весы, микроскоп Шика, спиртовая печь Гесса для органичексого анализа, золипил, заменявший собой паяльный стол. Тут же были банки с мелкими животными в спирту, восковые ванночки, инструменты препарирования — свидетели, что в Н. Н. не остыла еще страсть к сравнительной анатомии, которой он по временам отдавал свои досуги и мимоходом учил своих учеников. Роль тягового шкафа исполняла обыкновенная голландская печь и, нужно сказать правду, исполняла плохо.

Казалось, на столах не было места, куда приткнуть маленькую пробирку, тем не менее, по воле хозяина, всегда отыскивалось место еще для новых подобных приборов и банок.

Ничья рука не имела права нарушать порядка в этом беспорядке. И в такой-то архаической обстановке покойный делал те изящные и поразительно точные исследования, которые открыли ему с почетом двери в европейские академии и поставили его имя наряду с крупнейшими именами западных химиков (рис. 44).

В это святилище науки допускались, между прочим, ученики, когда им нужно было делать сжигания, точные определения и т. д. Прийти к Н. Н. делать анализ значило по-приятельски пообедать с ним, напиться чаю и, кроме драгоценных указаний касательно анализа, вынести мимоходом кучу сведений по химии, физике, зоологии, сравнительной анатомии, математике и т. д. — сведений, которых порой нельзя было почерпнуть ни в одном из учебников...

Еще в течение лета 1878 г. Н. Н. продолжал свои лабораторные занятия, осенью же обнаружились у него болезненные при-

падки довольно загадочного свойства. Их можно было принять сначала за ревматические страдания; но вскоре к болям в конечностях присоединилось расстройство сосудодвигательных нервов: вены сжались, стали мало наполненными кровью, питание вообще было нарушено; больной ходил с трудом...

Во все времена болезни Н. Н. был окружен попечениями лучших врачей, своих старых товарищей и учеников; долго они затруднялись в определении страдания, и, наконец, проф. С. П. Боткиным был установлен диагноз болезни — подвижность почки и ее опухоль. Состояние больного представлялось во всяком случае крайне серьезным, и близкая опасность казалась явною. Неожиданно, в конце декабря, наступил быстрый поворот к улучшению. Казалось, можно было рассчитывать на исцеление; еще 4 февраля больной сам, по обыкновению, разливал утренний чай, сидя за столом; но вдруг 5 февраля, с утра, прежние припадки возобновились внезапно с еще большей силой и в сутки с небольшим положили конец всем страданиям: под влиянием сильных болей слабые мускулы ожирелого сердца прекратили свою деятельность — Н. Н. Зинин скончался около полудня 6 февраля 1880 г.

Теплое, благодарное, неизгладимое воспоминание сохранят о Зинине не только ученики его, но и все, имевшие случай узнать его ближе и оценить вполне; имя же Зинина будут всегда глубоко чтить те, которым дороги и близки сердцу успехи и величие науки в России.

«Журнал Русского физико-химического общества», т. XII, 1880.

М. М. Котон

ПОЛИМЕРЫ

Достижения современной химии столь велики и столь необычны, что подчас кажутся сказочными и фантастичными. В окружающей нас природе мы встречаем на каждом шагу естественные (природные) высокомолекулярные соединения в виде шерсти, шелка, хлопка, кожи, древесной целлюлозы. Но еще больше мы имеем дело с искусственными, синтетическими высокомолекулярными соединениями, или полимерами.

ПОЛИМЕРЫ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

С каждым днем открываются новые области практического использования полимеров в приборо- и машиностроении, радио- и электротехнике, телевидении, жилищном строительстве, судо-, авто-, самолето- и ракетостроении. Действительно, в настоящее время создана совершенно новая промышленность строительных

материалов. Древесно- и стружечно-волокнистые материалы получаются при пропитывании синтетическими смолами опилок, стружек и других отходов деревообрабатывающей промышленности с последующим прессованием. Это красивые по внешнему виду, прочные и дешевые отделочные материалы, не уступающие по своим качествам дорогим древесным породам (дубу, красному дереву и др.). Очень ценными свойствами обладают стеклопластики, которые готовятся пропиткой стеклоткани синтетическими смолами с последующим прессованием в листовой материал исключительной прочности. Лучшие сорта стеклопластиков превосходят по прочности некоторые сорта легированных сталей. Кроме того, стеклопластики в 5 раз легче стали и в 2 раза легче алюминия. Эти легкие, прочные и стойкие к коррозии материалы уже сейчас начинают успешно конкурировать с легкими металлами. Так, например, пластмассовый кузов автомобиля прочнее обычного, металлического и выдерживает без всякой деформации удары молота. В самолете ТУ-104 насчитывается 120 000 деталей из пластиков. В искусственных спутниках Земли значительная часть конструкций двигателей и приборов сделана из синтетических материалов. Сейчас уже имеются первые образцы прочных, красивых пластмассовых автомобилей, судов и даже домов, где вся обстановка изготовлена также из синтетических материалов. Очень ценными синтетическими полимерными материалами являются пенопласты или поропласты. Пенопласты дешевы, прочны, непроницаемы для воды, газов и похожи на застывшую пену. Пенопласты получают в результате заполнения большей части их объема воздухом или азотом. При рассмотрении под микроскопом таких сверхлегких пластиков видно, что они состоят из миллиардов крошечных замкнутых пузырьков. Пенопласты необычайно легки. Некоторые из них в 700 раз легче стали, в 100 раз легче воды и в 25 раз легче пробки. Домики из пенопластов прекрасно зарекомендовали себя на наших полярных станциях, благодаря высоким тепло-, звуко- и электроизоляционным свойствам. В недалеком будущем значительно возрастет применение полимерных синтетических материалов при создании новых легких, прочных образцов мебели, невыгорающих и легко моющихся обоев, легкой, прочной обуви, новых красивых тканей, не мнущихся, не выгорающих на солнце и не боящихся дождя, прочных на истирание синтетических ковров и т. д. По-новому будут решаться вопросы здравоохранения благодаря применению ионообменных смол (иониты), обладающих способностью очищать от примесей питьевую воду, различные медикаменты и антибиотики. Хирурги успешно заменяют пораженные участки кровеносных сосудов, трахей, бронхов и даже пищевода прочными и эластичными пластмассовыми трубками. Искусственные кровеносные сосуды со временем обрастают капсулой из клеток организма и не вызывают воспалительных процессов, так как обладают еще бактерицидным

действием. Синтетический полимерный клей склеивает кости и быстро излечивает переломы. Специальные водорастворимые полимеры с успехом могут заменить до 30% человеческой крови. Такую синтетическую кровь можно переливать любому человеку, независимо от особенностей крови больного. Мы стоим на пороге новых интересных открытий. Поэтому с полным основанием можно называть наш век не только веком атомной энергии и освоения космоса, но и веком полимеров.

СТРОЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ПОЛИМЕРОВ)

Полимеры (греч. «поли» — много и «мирос» — частица) — это гигантские молекулы, состоящие из десятков и сотен тысяч, а иногда и миллионов атомов. Такое количественное сочетание атомов вызывает и новые качественные особенности макромолекул. Образование таких громадных молекул осуществляется путем химической реакции соединения или синтеза. Именно так получают полимерные материалы, которые часто называют синтетическими. В отличие от обычных реакций этого типа (например, соединение водорода и кислорода с образованием воды) здесь происходит соединение очень большого числа одинаковых, просто построенных молекул органических соединений (этилена, формальдегида). Общая схема реакции, приводящая к образованию полимеров:

$$nM \rightarrow (M)_n, \text{ или}$$

$$M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + \ldots + M_n \rightarrow M_1 - M_2 - M_3 - M_4 - \ldots - M_n$$

Моделью полимерной цепи могут служить бусы в разомкнутом ожерелье. Такие реакции называются реакцией полимеризации и происходят у мономеров, содержащих двойные связи. Чаще всего это органические соединения, где два атома углерода соединены двойной связью, как, например, в молекуле этилена $H_2C=CH_2$. Первые опыты полимеризации таких непредельных соединений были осуществлены А. М. Бутлеровым, и тем самым было положено начало изучению полимеризационных процессов. Соединения с двойной связью (этилен, пропилен и другие α-олефины) обладают большим запасом энергии, которую они способны выделять в момент раскрытия двойной связи. Обычно это происходит в молекуле мономера под влиянием катализаторов (металлов) или радикалов R—, которые, имея свободную валентность (например, метил

```
   H
   |
H—C—
   |
   H
```

и др.), очень реакционноспособны. Радикал, присоединяясь к молекуле мономера, превращает ее в новый радикал со свободной валент-

ностью на одном конце. Такой радикал также очень активен и, в свою очередь, способен присоединять новую молекулу мономера с образованием более длинного радикала. Аналогично присоединяется третья, четвертая и т. д. молекулы мономера:

$$
\begin{array}{ccccccccccc}
 & & H & & H & & & H & & H & \\
 & & | & & | & & & | & & | & \\
R- & + & C & = & C & \rightarrow & R- & C & - & C & -; \\
 & & | & & | & & & | & & | & \\
 & & H & & H & & & H & & H &
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{ccccccccccccccccccc}
 & H & & H & & & H & & H & & & H & & H & & H & & H & \\
 & | & & | & & & | & & | & & & | & & | & & | & & | & \\
R- & C & - & C & - & + & C & = & C & \rightarrow & R- & C & - & C & - & C & - & C & - \\
 & | & & | & & & | & & | & & & | & & | & & | & & | & \\
 & H & & H & & & H & & H & & & H & & H & & H & & H &
\end{array}
\quad \text{и т. д.}
$$

Происходит типичная цепная реакция, механизм которой открыт и изучен Н. Н. Семеновым. В результате подобной, быстро текущей цепной реакции происходит рост полимерной цепи и создается гигантская молекула (макромолекула), которая и придает полимерам особенно ценные свойства. В нашем примере из этилена образуется твердый гибкий полиэтилен, образование которого можно изобразить схемой (цветн. табл. VI):

$$5000\, H_2C{=}CH_2 \rightarrow (-H_2C-CH_2-)_{5000}$$

В вытянутом состоянии молекулы полимеров представляют собой как бы эластичные нити: размеры поперечников этих нитей такие же, как у мономера, а длина их в тысячи раз превышает длину мономера. Звенья полимера связаны прочными химическими связями. Молекулы большинства полимеров представляют собой очень длинные цепи атомов, что обеспечивает эластичность резин, гибкость волокон и прочность пластических масс. Это можно показать на примере обычного стекла. Стекло — это твердое хрупкое тело. Но если его расплавить и вытянуть нити, то они получаются тонкими, длинными и гибкими. Они легко прядутся, образуя прочное стеклянное волокно. Кусок стекла легко дробится от удара, а стеклянное волокно выдерживает значительное ударное воздействие. Полимерам присуще сочетание высокой прочности с упругостью. Именно сочетание прочности с упругостью в первую очередь и обусловливает их ценность. Полимеры обладают еще одним свойством: способностью легко формоваться при высоких температурах. Одним нажимом пресса можно из полимеров получать изделия очень сложных форм. Новые химические материалы — пластмассы нашли широкое распространение прежде всего из-за легкости их обработки. Они легко поддаются сверлению, резанию, фрезерованию, строганию. Подбирая различные исходные соединения (стирол, хлористый винил, бутадиен, метилметакрилат и др.), изменяя последовательность их чередования в гигантских молекулах,

можно получать неограниченное число полимеров с различными свойствами. Важно отметить, что многие свойства полимеров могут быть заранее предусмотрены.

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Мы рассмотрели образование полиэтилена полимеризацией этилена, реакция кажется очень простой и легко выполнимой. В действительности, процесс полимеризации протекает труднее и сложнее. Прежде всего рост полимерной цепи, а следовательно, увеличение молекулярной массы (от него зависят многие свойства) полимера не могут продолжаться безгранично. Существует много различных причин, вызывающих остановку роста молекулы полимера, но все они сводятся к одному явлению — обрыву цепи. Рост полимерной цепи начинается под влиянием свободных радикалов. Но в реакционной системе рядом с растущей полимерной цепью может оказаться другой свободный радикал или другая растущая цепь. Тогда происходит их соединение друг с другом и полимерная цепь прекращает дальнейший рост, а следовательно, и увеличение молекулярной массы:

$$\begin{array}{ccccccccc} & H & & H & & H & & H & \\ & | & & | & & | & & | & \\ R- & C & - & C & - & C & - & C & - \\ & | & & | & & | & & | & \\ & H & & H & & H & & H & \end{array} + -R' \rightarrow \begin{array}{cccccccccc} & H & & H & & H & & H & & \\ & | & & | & & | & & | & & \\ R- & C & - & C & - & C & - & C & - & R' \\ & | & & | & & | & & | & & \\ & H & & H & & H & & H & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccccc} & H & & H & & H & & H & \\ & | & & | & & | & & | & \\ R- & C & - & C & - & C & - & C & - \\ & | & & | & & | & & | & \\ & H & & H & & H & & H & \end{array} + \begin{array}{cccccccccc} & H & & H & & H & & H & & \\ & | & & | & & | & & | & & \\ - & C & - & C & - & C & - & C & - & R \\ & | & & | & & | & & | & & \\ & H & & H & & H & & H & & \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{cccccccccccccccccc} & H & & H & & H & & H & & H & & H & & H & & H & & \\ & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ R- & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & R \\ & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & H & & H & & H & & H & & H & & H & & H & & H & & \end{array}$$

Молекулярная масса служит важнейшей характеристикой полимера. В технике широко применяется полимер стирола ($CH_2=CH-C_6H_5$) — полистирол. Низкомолекулярный полистирол с молекулярной массой 5000—10 000 хрупок, как канифоль, и рассыпается в порошок при ударе. В то время, как высокомолекулярный полистирол (М — 50 000—100 000) может быть получен в виде тонкой прозрачной пленки, которая под названием «стирофлекс» применяется как диэлектрик в производстве конденсаторов и других изделий в электро- и радиопромышленности.

Особой гибкостью и эластичностью обладают макромолекулы натурального и различных синтетических каучуков. Они получаются, как правило, полимеризацией мономеров, содержащих в молекуле не одну, а две двойные связи. Примером такого мономера является бутадиен-1,4. (дивинил) $H_2C=CH-CH=CH_2$, полимеризацией которого С. В. Лебедев еще в 1932 г. получил синтетический каучук. В процессе полимеризации здесь образуются длинные гибкие эластичные цепи, способные свертываться в клубки. Полимер бутадиена, образующего каучук, по строению цепи отличается от полимера этилена, образующего твердый полимер. Когда полимеризуется бутадиен, в полимерной цепи сохраняются неиспользованные двойные связи между атомами углерода, по одной на звено, как это видно из схемы:

$$n\,H_2C=CH-CH=CH_2 \rightarrow [-H_2C-HC=CH-CH_2-]_n$$

Наличие остаточных двойных связей в цепях макромолекул каучука позволяет проводить дальнейшие реакции, имеющие важное практическое значение. Получаемый полимеризацией бутадиена каучук имеет невысокую прочность и эластичность, хорошо растворим в бензине, что делает его малопригодным для практических целей. Если же каучук подвергнуть обработке в присутствии серы, то за счет оставшихся в каучуке двойных связей сера образует мостики между макромолекулами каучука, образуя «сшитый» полимер. Этот процесс, представленный на схеме, позволяющий получить из сырого каучука прочную и эластичную резину, называется вулканизацией:

$$n \begin{matrix} \sim H_2C-HC=CH-CH_2\sim \\ \\ \sim H_2C-HC=CH-CH_2\sim \end{matrix} + mS \rightarrow \begin{matrix} & & S & & \\ & & | & & \\ \sim H_2C & - & HC & - & CH & - & CH_2\sim \\ & & & & | & & \\ & & & & S & & \\ & & & & | & & \\ \sim H_2C & - & HC & - & CH & - & CH_2\sim \\ & & | & & & & \\ & & S & & & & \end{matrix}$$

Химики часто пользуются приемом «сшивания» полимерных цепей с целью повышения их температур размягчения. Например, полиэтилен, который размягчается при 110—130 °С, после «сшивания» его цепей с помощью радиации способен длительное время эксплуатироваться при 150—200 °С, что делает его ценным для применения в изоляции электрических проводов.

Полимеры могут получаться в том случае, если мономеры содержат двойные связи между атомами углерода. Это наиболее частый случай полимеризации, но не единственно возможный. Можно утверждать, что любая двойная связь, присутствующая в молекуле мономера, может участвовать в реакции полимери-

зации. Например, могут полимеризоваться такие известные вещества, как формальдегид, ацетальдегид, ацетон за счет раскрытия двойной связи.

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ)

В настоящее время большое распространение получили реакции совместной полимеризации, или сополимеризации. Этим методом можно соединять не только одинаковые молекулы, но и молекулы различной химической природы. Присоединяя к ацетилену $HC{\equiv}CH$ хлороводород. HCl получают газообразный хлорвинил $H_2C{=}CHCl$, который легко превращается в полимер $[-H_2C-CHCl-]_n$ поливинилхлорид, или винипласт, из которого готовят искусственную кожу, химически стойкие трубы и электрическую изоляцию. Присоединяя к ацетилену уксусную кислоту CH_3COOH, получают винилацетат $H_2C{=}CH-OCOCH_3$ прозрачную жидкость, которая легко превращается в эластичный прозрачный полимер — поливинилацетат:

$$\left[\begin{array}{c} -H_2C-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{C}H}- \end{array}\right]_n$$

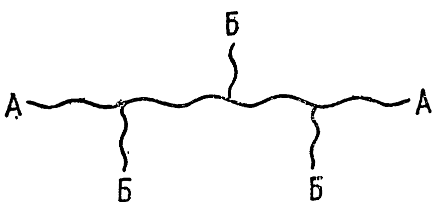
Если теперь провести полимеризацию хлорвинила и винилацетата, то получится новый сополимер:

$$n\,\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}} + n\,\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}{=}\underset{\displaystyle O-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}} \longrightarrow \left[-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle O-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\right]_n$$

Этот сополимер отличается прозрачностью, эластичностью и прочностью, он широко применяется для покрытия тканей, проводов. При этом следует иметь в виду, что свойства сополимеров можно широко варьировать, если менять соотношения исходных мономеров. Так, в нашем примере, чем больше брать в процентном отношении хлорвинила, тем сополимер получится тверже. Если же увеличить процент содержания винилацетата, то сополимер будет мягче и эластичнее (цветн. табл. VI).

Метод совместной полимеризации таит в себе громадные возможности для создания различных полимерных материалов с комплексом ценных свойств. В настоящее время быстро развивается новый метод сополимеризации — «привитая» сополимеризация. Название пришло в химию из ботаники и очень точно отвечает смыслу этого процесса. В обыкновенной сополимериза-

ции участвуют два различных мономера, из которых образуется полимерная цепь. В «привитой» сополимеризации к уже готовой полимерной цепочке одного вещества (макромолекуле) приращивают (прививают) боковые цепи другого вещества, взятого в виде мономера. Это можно представить в виде схемы:



К пленке высокомолекулярного полиэтилена с поверхности можно привить боковые ветви второго вещества — полистирола. При этом можно широко варьировать число в длину возникающих боковых цепей и тем самым еще в большей степени изменять свойства полимерных материалов. В данном примере повышается температура размягчения сополимера и устойчивость к действию реакции. Чаще всего химическую прививку одного полимера к другому производят для уменьшения хрупкости или повышения упругих свойств полимерных материалов. Путем прививки удается получать из сравнительно жесткого и хрупкого материала, как полистирол, вводя макромолекулы каучука, ударопрочный материал, который настолько прочен, что в него можно вбивать гвозди, не опасаясь растрескивания. Ударопрочный полистирол приобрел широкое применение в технике, особенно для изготовления холодильников.

ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакция образования полимеров требует присутствия в реакционной системе веществ, способных вызывать раскрытие двойной связи в молекулах мономеров и затем соединение их друг с другом. Этот процесс называется инициированием (возбуждением), а вещества — инициаторами полимеризации. К таким веществам относятся соединения, которые способны легко распадаться с образованием свободных радикалов (R—). С этой целью чаще всего применяют различные перекиси.

Перекись бензоила — это белый порошок, хорошо растворимый в органических растворителях, при нагревании легко распадается с образованием свободных радикалов:

$$C_6H_5—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—O—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—C_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—$$

$$C_6H_5—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O \longrightarrow CO_2 + C_6H_5—$$

Поэтому она широко применяется для полимеризации стирола, метилметакрилата и других мономеров. Инициаторами полимеризации могут служить и другие вещества (персульфаты, гидроперекиси), способные образовывать свободные радикалы. В настоящее время существуют и другие методы, где в качестве инициаторов применяются катализаторы, способные к образованию ионов, к ним относятся некоторые соли и металлы: $AlCl_3$, BF_3, $SnCl_4$, $FeCl_4$, Na, K, органические соединения щелочных металлов (катионная и анионная полимеризация). Благодаря открытию Циглером и Наттом[1] новых систем, содержащих металлоорганические соединения (органические соединения алюминия, бора, магния, лития, натрия, калия и др.) и соли металлов с переменной валентностью ($TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_3, $SnCl_4$), стала известна стереоспецифическая полимеризация. С применением таких каталитических систем можно варьировать строение полимерной цепи, изменяя положение боковых групп по отношению к главной цепи.

На схеме представлены три типа полимеров с различным положением заместителей (X):

$$-H_2C-\overset{\overset{\displaystyle X}{|}}{C}H-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle X}{|}}{C}H-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle X}{|}}{C}H- \qquad 1$$

$$-H_2C-\overset{\overset{\displaystyle X}{|}}{C}H-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle X}{|}}{C}H-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle X}{|}}{C}H-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle X}{|}}{C}H- \qquad 2$$

$$-H_2C-\overset{\overset{\displaystyle X}{|}}{C}H-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle X}{|}}{C}H-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle X}{|}}{C}H-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle X}{|}}{C}H-CH_2- \qquad 3$$

Если заместители расположены в строгом порядке (регулярно), то они называются стереорегулярными и различаются между собой по расположению в пространстве заместителей главной цепи. Это изотактические (1) и синдиотактические (2) полимеры (рис. 45). Если заместители расположены беспорядочно по це-

---

[1] Карл Циглер работал в Институте исследования угля в Мюнхене, а Джулио Натта — в Миланском технологическом институте. За работы в области химии и технологии высокомолекулярных соединений в 1963 г. они удостоены Нобелевской премии. В 1966 г. Дж. Натта избран иностранным членом АН СССР. (Сост.)

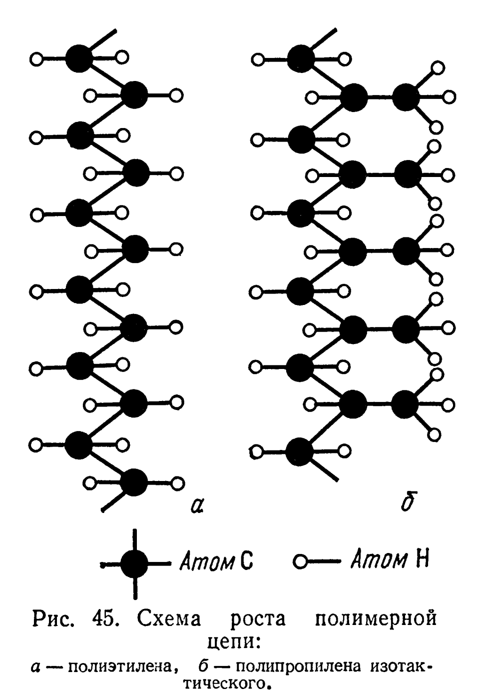


Рис. 45. Схема роста полимерной цепи:
а — полиэтилена, *б* — полипропилена изотактического.

пи, то такие полимеры называют атактическими (3). От порядка расположения заместитетелей в макромолекуле зависят многие свойства полимеров. Изотактические полимеры обладают более высокими температурами плавления и способны к кристаллизации, что очень важно для получения термостойких и высокопрочных пленок и волокон. Полистирол, полученный полимеризацией с перекисью бензоила в качестве инициатора, имеет атактическое строение полимерной цепи (3); он размягчается при 80°С. Если же стирол полимеризовать с катализатором: $(iso - C_4H_9)_3Al + TiCl_4$, то он имеет изотактическое строение (1) и плавится при 230°С.

Эти примеры показывают, как в наше время расширились возможности управления процессом полимеризации, что можно получать полимеры с заданным строением и свойствами, а это, в свою очередь, позволяет создавать новые пластмассы, каучуки, волокна с ценными техническими свойствами.

РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Существует большая группа полимеров, которые получаются не за счет раскрытия двойных связей исходных соединений, а за счет химических реакций, сопровождающихся выделением летучих веществ, чаще всего воды. Такие реакции получали название реакций поликонденсации.

Так, если вещество А обладает подвижными атомами водорода (органические кислоты), а вещество В обладает реакционноспособными гидроксильными группами ОН (спирты, фенолы), то образование полимеров можно представить схемой:

$$H—A—\boxed{H + OH}—B—OH \rightarrow H—A—B—OH + H_2O$$

Рост цепи в процессе поликонденсации происходит ступенчато, шаг за шагом, в результате чего получается высокомолекулярное соединение (полимер):

$$H—A—B—\boxed{OH + H}—A—H \rightarrow H—A—B—A—H + H_2O$$

$$H—A—B—A—\boxed{H + HO}—B—OH \rightarrow$$

$$\rightarrow H—A—B—A—B—OH + H_2O \quad \text{и т. д.}$$

Очень важно все время удалять образующуюся воду, обычно с этой целью применяют нагревание. Методом поликонденсации получают: фенолоформальдегидные смолы, полиэфиры (лавсан и др.), поликарбонаты, полиамиды (капрон, найлон, фенилон и др.), полиимиды, кремнийорганические и неорганические полимеры. Среди различных поликонденсационных полимеров особое значение приобрели жаропрочные материалы, так как большинство полимеров имеет низкие температуры размягчения (около 100 °С). Это прежде всего полимеры кремнийорганических соединений. Впервые они были получены К. А. Андриановым. В кремнийорганических полимерах основная цепь построена из атомов кремния и кислорода:

$$\sim\!\!\sim -\underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O- \sim\!\!\sim$$

Хрупкость такой цепи смягчается тем, что на оставшиеся свободные валентности кремния присоединяются органические группы X(CH_3, C_6H_5 и др.).

Этим путем можно широко варьировать свойства кремнийорганических полимеров и получать масла, каучуки и твердые покрытия, отличающиеся широким диапозоном свойств. Они выдерживают температуру от —50 до +300 °С. Эти полимеры широко применяются в электротехнике.

Большое внимание исследователей привлекают неорганические полимеры, т. е. полимеры, не содержащие в своем составе углерода. Известен, например, неорганический каучук, состоящий из атомов фосфора, азота и хлора:

$$\sim\!\!\sim \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{P}}}}=N-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{P}}}}=N-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{P}}}}=N- \sim\!\!\sim$$

Получены и другие неорганические полимеры, состоящие из атомов азота и серы, фосфора и азота, фосфора и бора и т. п.

Химия высокомолекулярных соединений находится в состоянии непрерывного развития. Открываются новые способы получения полимеров. Благодаря применению современных физических методов исследования (спектроскопия, ядерный магнитный

резонанс и др.) расширяются наши представления об их тонкой структуре. Развиваются методы модификации существующих полимеров, и создаются принципиально новые материалы, причем начинает стираться грань между органическими и неорганическими полимерными материалами.

Л. А. Цветков

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Издавна для изготовления своей одежды человек пользовался природными волокнами, получаемыми из хлопка, льна, шерсти некоторых животных, из нитей, выпрядаемых гусеницей тутового шелкопряда. Вполне естественно, что эти источники оказались недостаточными, чтобы полностью удовлетворить все возрастающую потребность в тканях.

Тутовый шелкопряд за всю свою жизнь дает лишь около грамма шелковой нити, и для разведения его нужны тутовые деревья, особые климатические условия и тщательный уход. Хлопок растет медленно, он требует много солнца, тепла и влаги. Получение шерсти связано с животноводством; гурты скота надо обеспечить кормами, пастбищами и соблюсти массу других условий.

Как создать волокно искусственным способом? Вот вопрос, который уже давно начал волновать ученых.

Еще более двухсот лет назад ученые, размышляя о том, как шелковичный червь или паук изготовляет нити, предположили, что волокно подобным же способом можно получать искусственно. Гусеница тутового шелкопряда выдавливает через узкий проток вязкую жидкость и вытягивает ее в тончайшую нить, затвердевающую на воздухе. Из этой нити она строит кокон, под укрытием которого превращается сперва в куколку, а затем в бабочку. Коконы собирают, разматывают и из нитей готовят шелковые ткани.

Следовательно, чтобы получить искусственное волокно подобно гусенице шелкопряда, надо приготовить вязкую жидкость и из нее попытаться вытягивать нити.

С этой целью хлопок (целлюлозу) обработали азотной кислотой. При этом получилась нитроцеллюлоза, которая при растворении в смеси спирта с эфиром давала сиропообразную жидкость. Из этой жидкости палочками удавалось вытягивать нити. Но этот примитивный способ не мог, конечно, никого удовлетворить. Французский химик Шардоннэ решил далее провести подражание шелкопряду. Он продавливал раствор нитроцеллюлозы в спирте и эфире через тонкие отверстия в подкисленную

воду. После разбавления водой спирто-эфирного раствора получались шелковистые длинные нити чистой нитроцеллюлозы.

Известно, как огнеопасна и взрывчата нитроцеллюлоза. В платье из такой ткани не согласилась бы нарядиться ни одна модница. Чтобы избежать этого недостатка, полученные нити подвергали денитрации — обработке особым веществом, отщепляющим опасные нитрогруппы из молекул нитроцеллюлозы. И вот... на Парижской выставке в 1889 г. посетители смогли любоваться первыми образцами искусственного шелка, не уступавшего по блеску натуральному.

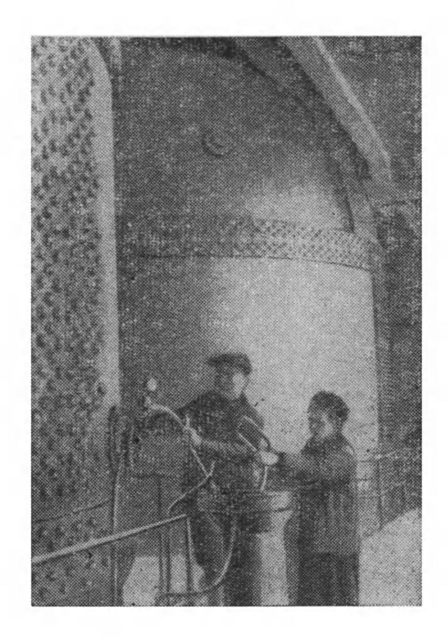


Рис. 46. Котлы для варки целлюлозы.

Первые образцы были, конечно, очень дороги, а между тем достижение, казалось, было невелико. Ведь искусственный шелк получался все-таки из волокнистого материала — хлопка. Из хлопка легко получать нити и обычным прядением, правда, они не обладают шелковистым блеском. Вот если бы научиться готовить искусственные нити из целлюлозы, не идущей на прядение, например из той, что находится в древесине, и не применять при этом дорогую азотную кислоту.

Большим завоеванием химии было создание такого именно способа.

Этот способ носит название вискозного и является в настоящее время одним из наиболее распространенных.

Производство вискозного шелка заключается в следующем (рис. 46):

как известно, в древесине целлюлоза составляет примерно 50% по массе. Чтобы выделить чистую целлюлозу, древесину превращают в щепу и варят в больших закрытых котлах, под давлением в несколько атмосфер, с раствором гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$. Варка продолжается около суток. При этом гидросульфит разрушает вещества, склеивающие волоконца клетчатки, и она, как химически наиболее устойчивая, выделяется в свободном виде. Целлюлозу смешивают с водой и образующуюся жидкую кашицу выливают постепенно на непрерывно движущуюся ленту. После удаления воды, высушивания и резки образуются листы так называемой сульфитной целлюлозы, напоминающие собой картон. Часть сульфитной целлюлозы идет

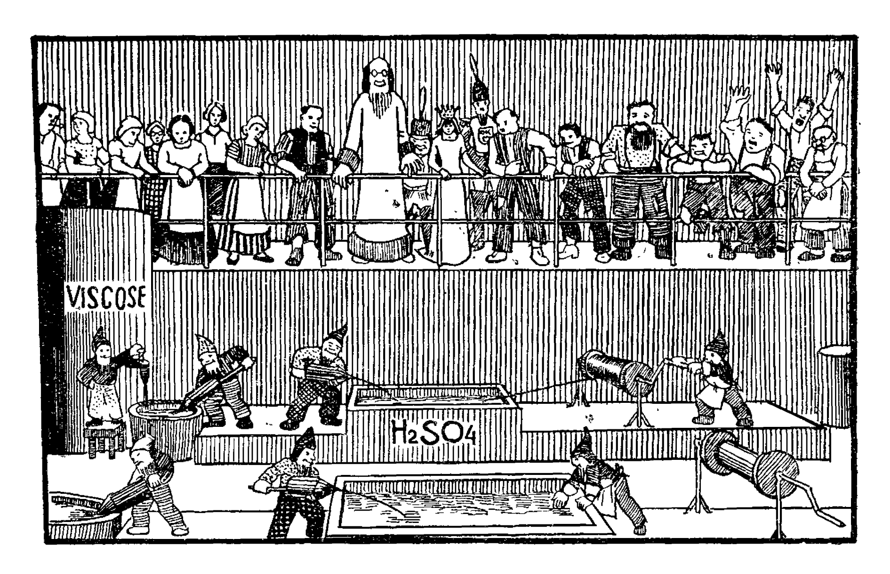


Рис. 47. Карикатура на вискозное производство.

на выделку бумаги (бумага — та же целлюлоза), а часть — на производство вискозного шелка.

Из полученной целлюлозы нельзя непосредственно выпрясть нити. Ее надо сперва перевести в раствор, чтобы затем по примеру нитратного шелка из вязкого раствора вытягивать нити. Целлюлоза не растворяется ни в воде, ни в обычно употребляемых органических растворителях. Но оказалось, что если на целлюлозу подействовать сперва концентрированным раствором щелочи, а затем сероуглеродом CS_2, то она превращается в вещество, растворимое в разбавленных растворах щелочи. Для получения таких растворов поступают следующим образом.

Листы целлюлозы обрабатывают щелочью, затем их измельчают механическим способом, получившуюся хлопьевидную массу через некоторое время обрабатывают в особых аппаратах сероуглеродом. Продукт реакции целлюлозы со щелочью и сероуглеродом приобретает оранжево-желтую окраску, и поэтому называется ксантогенатом (от греч. «ксантос» — светло-желтый). Ксантогенат представляет собой эфир целлюлозы.

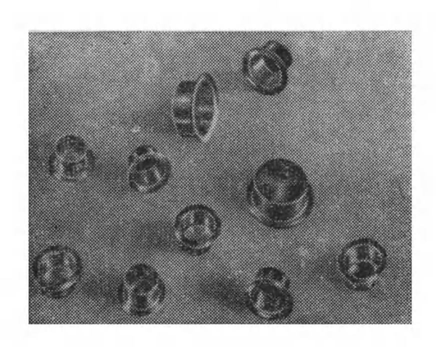


Рис. 48. Фильеры.

К ксантогенату приливают 4-процентный раствор гидроокиси натра. Образуется вязкий раствор — вискоза. Этот способ получил название вис-

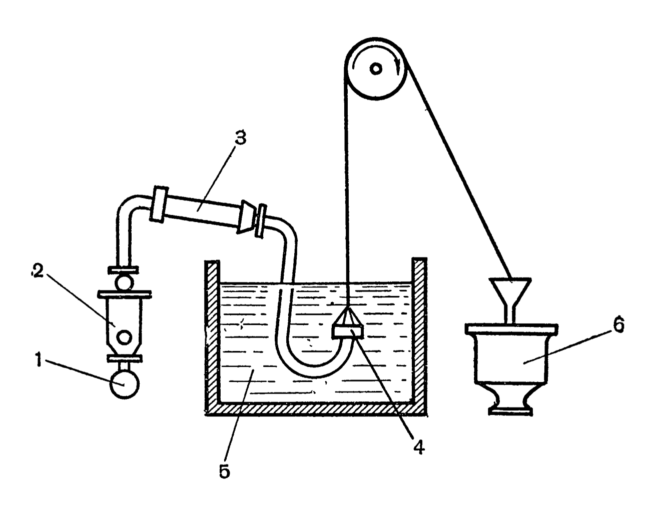


Рис. 49. Схема прядения искусственного шелка:
1 — вискозопровод, 2 — насос для подачи вискозы, 3 — фильтр, *4* — фильера, *5* — осадительная ванна.

козного (рис. 47). Вискозу оставляют на несколько дней «созревать», чтобы она стала пригодной для формирования волокна.

Готовая вискоза поступает в цех прядения. Здесь на десятках машин из нее готовят шелковые нити. Каждая машина имеет до сотни и более фильер — маленьких металлических колпачков с несколькими десятками мелких (0,04—0,1 *мм* в диаметре) отверстий (рис. 48). Профильтрованная вискоза насосами выдавливается через такие фильеры в осадительную ванну с раствором серной кислоты и некоторых солей. Здесь происходит гидролиз ксантогената, и целлюлоза, в несколько измененном состоянии, вновь выделяется из раствора. Но выделяется она при этом уже в виде тонких волоконец очень большой длины. Волоконца, вытягивающиеся от каждой фильеры, соединяются в одну нить. Этот процесс, называемый формованием волокна, производится разными способами.

При центрифугальном способе формования нить поступает внутрь быстро вращающегося барабана. Центробежной силой нить отбрасывается к стенкам барабана, при этом она скручивается и укладывается правильными витками (рис. 49).

После всего этого волокно осталось подвергнуть несложным операциям — промывке, сушке и т. п., чтобы оно могло затем поступить уже на ткацкие фабрики. Так получается «шелк из древесины».

Кроме шелка, представляющего собой длинные, как бы бесконечные нити, из искусственного волокна часто готовят штапель. Штапельное волокно отличается тем, что образующиеся при формовании нити не скручивают, а соединяют в жгут и ре-

жут на куски длиной в несколько сантиметров. Резаное (штапельное) волокно идет на совместное прядение с хлопком и шерстью. Примесь штапельного волокна придает хлопчатобумажным тканям мягкость и приятный блеск. Такие ткани сейчас очень распространены. Шерстяные ткани от примеси искусственного волокна (его иногда называют еще искусственной шерстью) приобретают большую прочность и лучше стираются. Они и более гигиеничны, так как легче воспринимают и отдают в атмосферу испарения кожи.

Вискозное волокно по красоте почти не уступает натуральному, но у него заметно снижается прочность во влажном состоянии. Поэтому стирка сказывается на нем отрицательно. Этот недостаток, однако, искупается тем, что вискозное волокно в несколько раз дешевле натурального.

Известны и другие искусственные волокна.

С принципом получения одного из них — медно-аммиачного — легко можно познакомиться даже практически.

Прильем к раствору медного купороса раствор гидроксида натрия. Получится голубой осадок гидроксида меди:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Отфильтруем осадок и растворим его в крепком нашатырном спирте (водном растворе аммиака NH_3). При этом образуется так называемое комплексное медно-аммиачное соединение, растворимое в воде, и жидкость принимает красивую темно-синюю окраску.

В этой жидкости растворим, при помешивании палочкой, комочек ваты (вата — это волокна хлопка). У нас получится медно-аммиачный раствор целлюлозы. Если теперь его вылить тонкой струей в раствор кислоты или щелочи, то комплексное соединение меди разложится, и целлюлоза выделится снова в виде хлопьев и нитей. Медно-аммиачный раствор целлюлозы мы можем выдавливать в осадительную ванну из какого-нибудь насосика, например из медицинского шприца. Тогда целлюлоза затвердевает в виде длинных нитей. Это будет уже довольно полным подражанием производственному процессу получения волокна.

В промышленности для получения медно-аммиачного шелка используется хлопковое волокно — линт[1]. Чтобы выделить целлюлозу из медно-аммиачного комплекса, раствор выдавливают через фильеры в теплую воду или раствор щелочи и образующиеся нити пропускают затем через раствор серной кислоты.

Медно-аммиачный шелк называют паутиной с прочностью стали. Однако он тоньше паутины и тоньше натурального шел-

---

[1] *Линт* — это короткие волоконца, остающиеся на семенах хлопчатника после отделения хлопка-сырца. Эти волоконца отделяют от семян на специальных машинах.

ка и по прочности мало уступает последнему, а по красоте даже превосходит его.

Особенной прочностью отличается ацетатное волокно. По этому способу линт обрабатывают смесью уксусной кислоты CH_3COOH и уксусного ангидрида $(CH_3CO)_2O$ в присутствии небольшого количества серной кислоты. В результате реакции образуется сложный эфир — диацетилцеллюлоза или триацетилцеллюлоза. Если формулу целлюлозы изобразить в виде $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ или, упрощенно (одно звено молекулы), в виде $C_6H_7O_2(OH)_3$, то формула диацетилцеллюлозы будет $C_6H_7O_2(OH)(OOCCH_3)_2$, а формула триацетилцеллюлозы $C_6H_7O_2(OOCCH_3)_3$.

Тот и другой сложный эфир целлюлозы используются для получения искусственного волокна. С этой целью первый из них растворяют в смеси этилового спирта и ацетона, а второй — в смеси спирта и хлористого метилена. Полученный в том или другом случае вязкий раствор выдавливают через фильеру в шахту, в которой проходит нагретый воздух. По испарении растворителя образуются нити шелка. Этот способ называется сухим формованием волокна в отличие от предыдущего способа — мокрого формования.

Все рассмотренные ранее волокна состоят в конечном счете из целлюлозы, хотя она в процессе переработки подвергалась ряду превращений. Ацетатное же волокно от них существенно отличается тем, что является сложным эфиром целлюлозы. Оно не набухает в воде и меньше других теряет прочность во влажном состоянии.

Пока ацетатное волокно обходится дороже вискозного, так как на производство его идут такие ценные вещества, как уксусный ангидрид, ацетон и т. п., но несомненно, что дальнейшие успехи химии откроют ему широкое будущее (рис. 50).

Кроме искусственного волокна, из ацетилцеллюлозы готовят негорючую пленку, лаки, целлон.

Мы легко и безошибочно можем отличить хлоп-

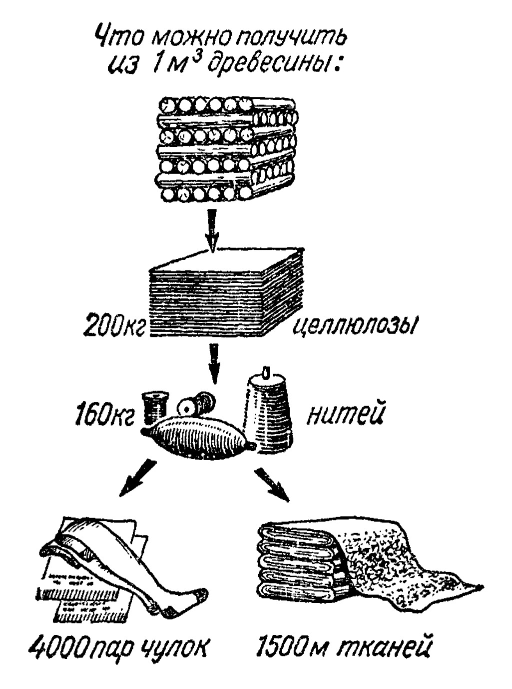


Рис. 50. Применение древесной целлюлозы.

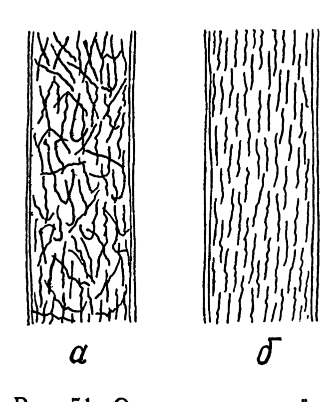


Рис. 51. Ориентация линейных макромолекул при формовании волокна:

а — беспорядочное; *б* — ориентированное.

чатобумажную ткань от шерстяной. Для этого стоит лишь взять от образцов по небольшой ниточке и поджечь их. Если нить хлопчатобумажная, то будет ощущаться запах горелой бумаги; если нить шерстяная, мы почувствуем запах горелого рога или жженых волос (иногда говорят — запах паленого). Это происходит потому, что шерсть, как известно, белкового характера, а белки при нагревании образуют летучие азотсодержащие вещества с характерным запахом.

Можно ли подобным способом отличить нить искусственного волокна от хлопчатобумажной или от нити натурального шелка? Вспомним, что искусственное волокно состоит в основном из целлюлозы; очевидно, оно при горении не будет давать запаха жженых волос, и по этому признаку его не отличить от хлопчатобумажной нити. Но его, оказывается, можно легко отличить от натурального шелка, ведь натуральный шелк — это белок, и он, следовательно, подобно шерсти, при поджигании будет издавать характерный запах.

Впрочем, сейчас получают и белковое искусственное волокно. Для этого используют казеин молока или некоторых бобовых растений, например сои. Производственный процесс напоминает тот, который мы рассматривали выше. Понятно, что такое искусственное волокно будет давать при горении запах паленого.

Изготовление искусственных волокон еще не последнее слово химии в этой области. Как ни замечательны разработанные учеными способы, но они все же сводятся к тому, что природное высокомолекулярное вещество — целлюлозу — перерабатывают в целлюлозу, хотя и по-другому построенную — в виде тонких, длинных и красивых нитей (рис. 51). Наш век часто называют веком синтетической химии. Мы знаем, как много новых веществ получила химия с помощью синтеза.

Научилась она получать и синтетические волокна, т. е. такие, основу которых составляют не природные высокомолекулярные вещества, а синтетические полимеры. Одними из первых синтетических волокон стали известны найлон, анид и капрон. Они же являются распространенными до настоящего времени.

Вещества, образующие эти волокна, по своему строению до некоторой степени сходны с белковыми веществами шелка. Молекулы всех волокон имеют линейное строение и состоят из повторяющихся звеньев. Такими звеньями в молекулах целлюлозы будут остатки молекул глюкозы. В молекулах белка натурального шелка, шерсти звеньями являются остатки аминокислот:

$$\underset{\text{аминокислота}}{H_2N-\underset{\substack{|\\R}}{CH}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}}\ ;\qquad \underset{\text{остаток аминокислоты}}{-\overset{\substack{H\\|}}{N}-\underset{\substack{|\\R}}{CH}-\overset{\substack{O\\ \|}}{C}-}$$

Строение молекулы белкового вещества шелка может быть выражено схемой:

$$\cdots-\overset{\substack{H\\|}}{N}-\underset{\substack{|\\R}}{CH}-\overset{\substack{O\\ \|}}{C}-\overset{\substack{H\\|}}{N}-\underset{\substack{|\\R}}{CH}-\overset{\substack{O\\ \|}}{C}-\overset{\substack{H\\|}}{N}-\underset{\substack{|\\R}}{CH}-\overset{\substack{O\\ \|}}{C}-\cdots$$

Группы атомов $-CO-NH-$, соединяющие остатки аминокислот в таких молекулах, называются амидными группами, а связи между атомами углерода и азота в них — амидными связями.

В молекулах, образующих найлон и капрон, также имеются амидные связи между повторяющимися группами атомов, но эти повторяющиеся группы атомов — звенья — отличаются от тех, которые образуют молекулу природного белка.

Найлон (анид) готовят из довольно простых органических веществ — адипиновой кислоты $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ и гексаметилендиамина $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$, которые, в свою очередь, получают из фенола. При нагревании совместно адипиновой кислоты и гексаметилендиамина образуется вязкая смола. Молекулы исходных веществ, взаимодействуя друг с другом, образуют нитевидные молекулы нового вещества. Эта реакция происходит за счет того, что от конца одной молекулы отрывается гидроксильная группа, а от конца другой молекулы — из аминогруппы — атом водорода. Группа OH и атом водорода образуют молекулу воды H_2O, а остатки молекул органических веществ за счет освободившихся валентностей соединяются друг с другом в длинные цепи. Упрощенно этот процесс можно изобразить следующей схемой:

$$\begin{smallmatrix}HO\searrow\\ O\nearrow\end{smallmatrix}C-(CH_2)_4-C\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow O\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}H\searrow\\ H\nearrow\end{smallmatrix}N-(CH_2)_6-N\begin{smallmatrix}\nearrow H\\ \searrow H\end{smallmatrix} +$$

$$+\ \begin{smallmatrix}HO\searrow\\ O\nearrow\end{smallmatrix}C-(CH_2)_4-C\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow O\end{smallmatrix} + \cdots \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}\!\!>\!C-(CH_2)_4-\underset{\substack{\| \\ O}}{C}-\underset{\substack{| \\ H}}{N}-(CH_2)_6-\underset{\substack{| \\ H}}{N}-\underset{\substack{\| \\ O}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\substack{\| \\ O}}{C}-\cdots + nH_2O$$

Так соединяется в цепь примерно по сотне остатков молекул гексаметилендиамина и адипиновой кислоты.

Нагретую вязкую смолу продавливают через тонкие отверстия фильеры. Охлаждаемая воздухом струя затвердевает, образуя волокно. Скорость образования волокон здесь очень большая — 1000 *м/мин*. Далее волокна найлона подвергаются растягиванию на барабанах, вращающихся с разной скоростью; при этом они удлиняются в несколько раз. Молекулы, образующие их, ранее как бы сморщенные, выпрямляются и располагаются по оси волокна. От этого прочность волокна сильно возрастает.

Длинные цепочки молекул другого синтетического волокна — капрона, являющегося изобретением советских ученых, — построены из повторяющихся звеньев — остатков аминокапроновой кислоты $NH_2-(CH_2)_5-COOH$.

За счет аминогрупп и карбоксильных групп различных молекул здесь также устанавливается амидная связь между звеньями, что видно из следующей схемы строения молекулы капрона:

$$H_2N-(CH_2)_5-\overset{\substack{O \\ \|}}{C}-\overset{\substack{H \\ |}}{N}-(CH_2)_5-\overset{\substack{O \\ \|}}{C}-\overset{\substack{H \\ |}}{N}-(CH_2)_5-\overset{\substack{O \\ \|}}{C}-\cdots$$

Технический способ получения волокон капрона сходен со способом получения найлона. Из капрона можно получать настолько тонкие волокна, что нить длиной в 9 *км* будет весить всего лишь 1 *г*.

Волокна найлона (анида) и капрона обладают прочностью, значительно превосходящей прочность природных и искусственных волокон. Изделия из них имеют много и других замечательных свойств. Они не гниют, не поедаются молью. После стирки они быстро сохнут и легко принимают прежний вид. Эти изделия не гигроскопичны и не снижают своей прочности от влаги, как это наблюдается у других искусственных волокон, даже у натурального шелка. В настоящее время из найлона и капрона готовят чулки, шарфы, кофточки, искусственный мех, канаты, щетки, ткани для парашютов (рис. 52).

Но может ли ассортимент синтетических волокон ограничиться двумя представителями? Конечно, нет.

Исследования ученых уже привели к созданию ряда новых волокон. В нашей стране, кроме анида и капрона, производятся такие синтетические волокна, как хлорин, нитрон, лавсан, энант.

К хлорину ученые подошли в поисках волокна высокой химической стойкости (рассмотренные выше полиамидные волокна

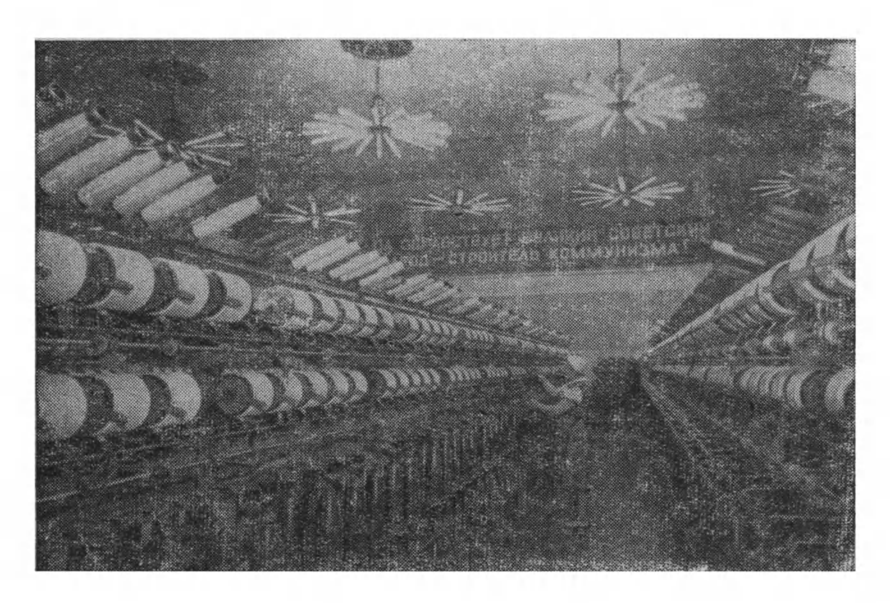


Рис. 52. Крутильные машины для обработки волокна эластика.

неустойчивы по отношению к кислотам). Среди химически стойких полимеров был известен поливинилхлорид (полихлорвинил):

$$\left(-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}- \right)_n$$

Однако получить волокно из него оказалось делом сложным. Ведь чтобы достичь расположения молекул в определенном направлении, а без этого нет волокна, необходимо полимер растворить или расплавить, т. е. дать возможность молекулам его свободно перемещаться, чтобы затем в процессе формования перестроить их расположение и закрепить в нужном порядке. Между тем поливинилхлорид нельзя расплавлять, так как при нагревании он разлагается; трудно найти для него и подходящий растворитель. Подобно тому как при получении искусственных волокон растворимость целлюлозы достигается за счет ее химической обработки, удалось сделать растворимым и поливинилхлорид в результате его дополнительного хлорирования. Эту реакцию, очень напоминающую нам хлорирование предельных углеводородов, можно выразить такой схемой:

$$-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-\cdots + n\,Cl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-\cdots + n\,HCl$$

Рис. 53. В прядильном цехе производства волокна хлорина.

Высокомолекулярный продукт хлорирования образуется в виде смолы, называемой также хлорином (рис. 53).

Хлорин растворяют в ацетоне, раствор пропускают через фильеру в ванну с водой. Ацетон при этом растворяется, и хлорин выделяется в виде тонких волокон.

Хлориновое волокно негорюче, на него не действуют ни кислоты, ни щелочи, некоторое время не действует даже «царская водка» — смесь азотной и соляной кислот, оказывающая обычно особенно сильное окислительное действие.

Из хлоринового волокна готовят фильтровальные ткани и прокладочный материал для химических аппаратов, спецодежду для рабочих химической промышленности, ковры, лечебное белье и т. д. Лечебное действие хлоринового белья объясняется тем, что, будучи диэлектриком, при трении о кожу оно электризуется, и происходящие затем слабые электрические разряды благотворно действуют на больных ревматизмом, радикулитом и тому подобными заболеваниями. Электрические разряды, идущие с хлоринового белья, легко удается наблюдать, если быстро снимать его с тела в темноте.

Любопытно, что если по формуле

$$\left(\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-CH- \\ \quad\quad\quad\; | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad\quad Cl \quad Cl \quad Cl \end{array} \right)_n$$

рассчитать содержание химических элементов в волокне, то окажется, что более чем наполовину (на 65%) лечебное белье состоит... из хлора, т. е. из вещества, которое в свободном виде оказывает чрезвычайно губительное действие на организм.

В списках химически стойких волокон ученые обратились, естественно, и к полимеру тефлону $(—CF_2—CF_2—)_n$ высшему эталону химической инертности вещества, превосходящему в этом отношении такие благородные металлы, как золото и платина. Здесь трудности казались долгое время непреодолимыми: тефлон не удавалось растворить ни в одном из известных растворителей, нельзя его и расплавить или даже перевести в размягченное состояние без разложения. Однако использование некоторых приемов формования позволило в последнее время из тефлона получить волокна.

Разумеется, жизнь предъявляет требования не только на волокна с особо высокими химическими свойствами. Нитрон и лавсан, например, не могут соперничать по химической стойкости с хлорином или тефлоном, но у них есть другие ценные свойства, открывающие перед этими волокнами перспективу широкого применения.

Исходным веществом для получения волокна нитрон служит нитрил акриловой кислоты — акрилонитрил $CH_2{=}CH(CN)$.

Благодаря наличию двойной связи между атомами углерода это вещество легко полимеризуется, образуя высокомолекулярную смолу полиакрилонитрил $(—CH_2—CH(CN)—)_n$.

Полимер растворяют в соответствующем растворителе и формуют волокно по мокрому способу, подобно вискозному волокну.

Волокно нитрон по внешнему виду похоже на шерсть, оно очень хорошо сохраняет теплоту, достаточно прочно и превосходит другие волокна по светостойкости. Из этого волокна готовят ткани для костюмов и пальто, искусственный мех, трикотажные изделия (рис. 54).

Волокно лавсан по химической природе является полиэфиром. Исходные вещества для его получения — двухосновная терефталевая кислота $HOOC—C_6H_4—COOH$ и двухатомный спирт этиленгликоль $HO—CH_2—CH_2—OH$.

При известных условиях эти вещества вступают между собой в реакцию этерификации так, что у каждого из них взаимодействуют при этом обе функциональные группы. В результате образу-

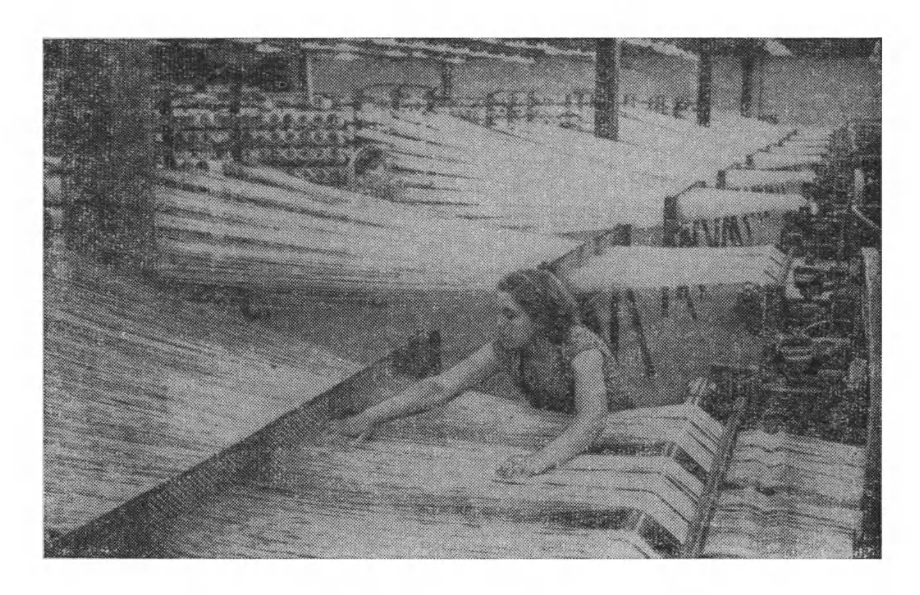


Рис. 54. Ткацкий цех искусственного волокна.

ется высокомолекулярная смола лавсан. Несколько упрощая, процесс этот можно изобразить так:

$$\underset{OH}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-C_6H_4-\underset{OH}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + \underset{HO}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2} + \underset{HO}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-C_6H_4-\underset{OH}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + \cdots \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{OH}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\underset{\cdots}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + n\,H_2O$$

Подобные реакции образования полимеров, идущие с выделением низкомолекулярного продукта, носят общее название реакций поликонденсации, в отличие от реакций полимеризации, идущих без выделения побочного продукта и являющихся по существу реакциями соединения (см. образование нитрона).

Получаемые из смолы лавсан волокна характеризуются большой прочностью, значительной устойчивостью к высоким температурам, свету и другим реагентам.

Ткани из лавсана идут для пошивки мужских сорочек, дамского платья, трикотажа, в смеси с шерстью они идут на изготовление пальто и костюмов. Есть еще интересное свойство у этих

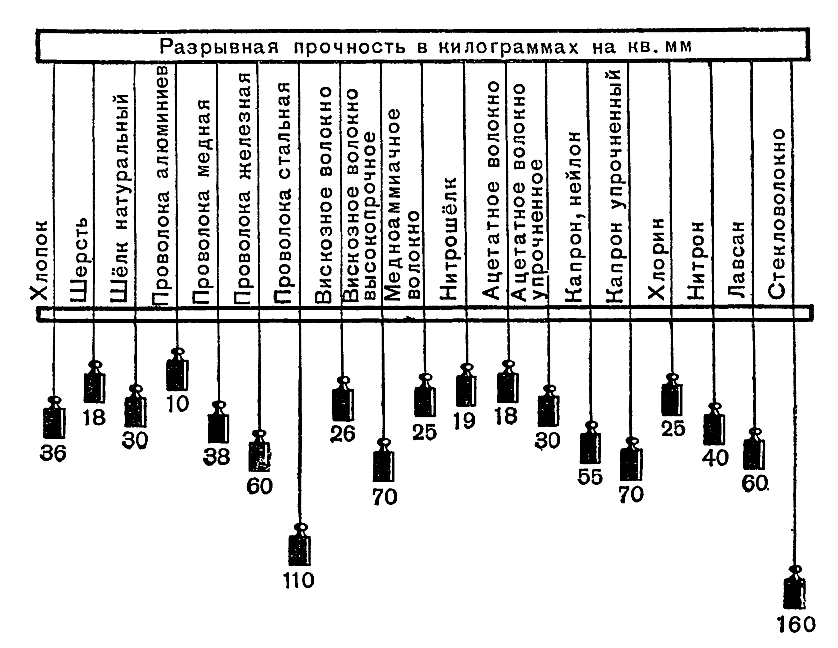


Рис. 55. Сравнительная прочность различных волокон.

тканей — они не мнутся и не теряют со временем приданную им форму. Например, на мужских брюках не исчезает складка, и поэтому они не нуждаются в глажении даже после стирки.

На рисунке 55 дана сравнительная диаграмма прочности различных волокон.

В нашей стране до Октябрьской революции существовала лишь одна фабрика искусственного шелка, работавшая по вискозному способу, да и та прекратила свою работу во время первой мировой войны. При Советской власти промышленность искусственных, а затем и синтетических волокон получила широкое развитие. Она с каждым годом будет играть все большую роль в осуществлении научно-технического прогресса и удовлетворении растущих потребностей населения нашей страны.

А. Н. Несмеянов

ИСКУССТВЕННАЯ И СИНТЕТИЧЕСКАЯ ПИЩА

Одна из извечных и коренных проблем человечества — обеспечение пищей. Я полагаю, что теперь химия созрела до такой степени, что должна включиться в помощь сельскому хозяйству в коренном вопросе — производстве самой дорогой и дефицитной пищи — белковой, вклю-

читься непосредственно, а не только на вспомогательных фронтах производства удобрений, инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, консервантов и т. д. Дефицит во многих странах мира в белковой пищи говорит о том, что проблема эта назрела достаточно остро. Население нашей планеты неуклонно растет. Ожидается, что к 2000 году население Земли достигнет 5— 6 млрд. человек и для новых 2 млрд. едоков надо готовить ресурсы пищи. Конечно, Советский Союз и другие развитые страны находятся в более благополучном положении. Однако для нас отнюдь не безразлично положение в странах Южной Америки, Африки и Южной Азии, уже сейчас страдающих от резкого дефицита полноценного белка.

Изыскивать быстро реализуемые источники пищи (в первую очередь белки) должны биологи и сельскохозяйственники — в своей области, химики — в своей. Напомню, что белок в пищевом тракте переваривается, разбиваясь на кирпичи, из которых он построен: 20 аминокислот, в числе которых 9 незаменимых, которые ни человек, ни животные не могут синтезировать в своем организме, а должны получить готовыми в составе пищи. Человеку в сутки в среднем нужно 80 *г* белка, или (немного больше) смеси аминокислот, в том числе 30 *г* незаменимых. Идеально сбалансированная пища, такая, в которую входило бы нужное соотношение углеводов и жиров (это энергетическая часть пищи) и белков (это ее структурная часть). Белки, в свою очередь, должны быть сбалансированы по аминокислотному составу. Такой идеально сбалансированной пищей является женское молоко (рис. 56).

На этих графиках сплошной линией отложено содержание незаменимых аминокислот в процентах в женском молоке.

Сокращенные названия этих аминокислот даны на горизонтали. Простой пунктир — состав белка коровьего молока, а пунктир с точками — белок яйца, линия из тире и двух точек — мясо. На графике *(а)* все четыре ломаные линии близки к совпадению. Это животные белки. С растительными белками картина иная *(б)*.

В пшенице и кукурузе резкая недостача лизина, в сое — некоторая нехватка лейцина и т. д. В общем, достаточно большой разброс. В выравнивании этого разброса и смысл смешанного питания. Есть, однако, и другая возможность: добавкой синтетических аминокислот к мучным, зерновым продуктам выравнять аминокислотный состав таких наиболее ходовых продуктов, как хлеб или богатые несбалансированными белками бобовые. Основные дефицитные аминокислоты — это лизин, метионин, триптофан. Синтетический метионин у нас применяется для выравнивания состава белковой пищи только в животноводстве. Производство лизина налаживается. Балансирование по аминокислотам можно и должно проводить также и в пище человека, как это уже делают в некоторых странах. Чтобы злаковая, бобовая и вообще растительная пища была полноценной, надо или увеличить количество

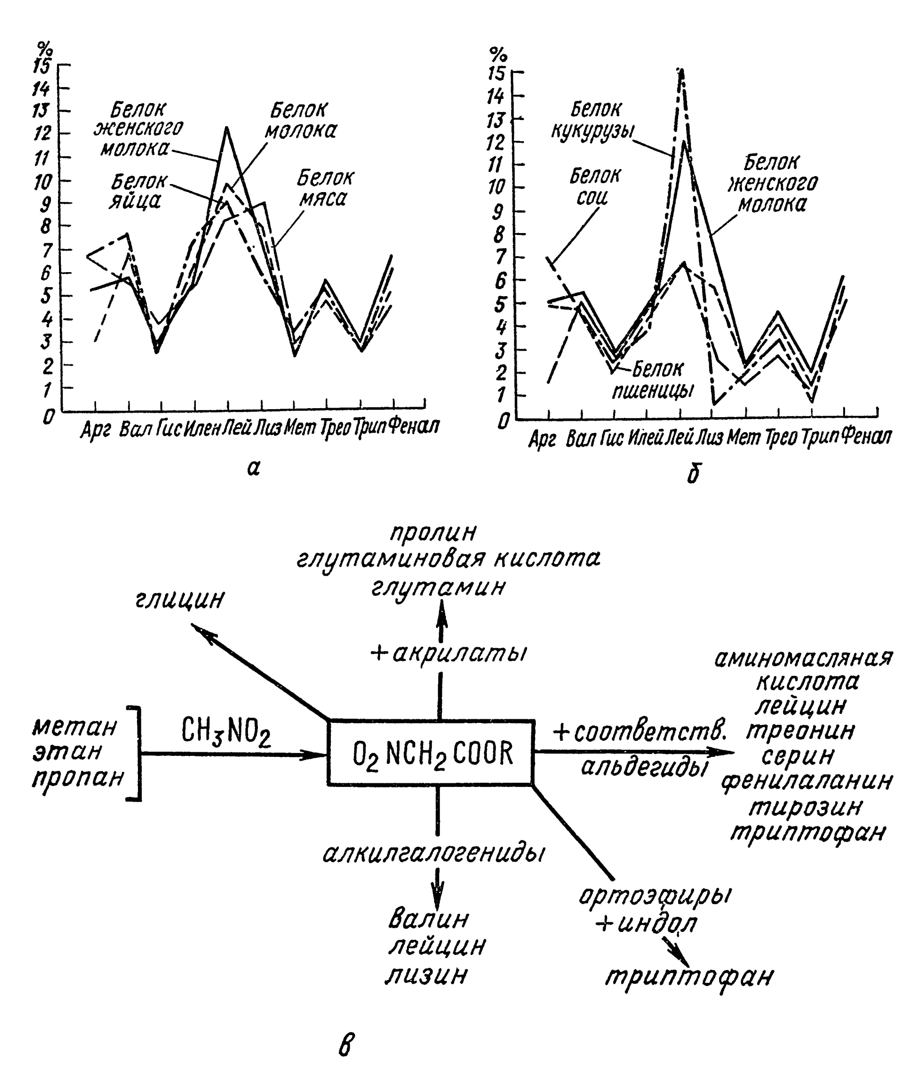


Рис. 56. График идеально сбалансированной пищи по аминокислотному составу.

животных белков в рационе, или, что много проще и дешевле, осуществить добалансирование добавкой трех синтетических аминокислот. Эксперимент показывает, что в случае болезней, выведших из строя пищеварительную систему, поддерживать жизнь больных можно, питая их смесью 20 аминокислот, углеводов, витаминов и солей. То же справедливо и для здоровых.

Способы синтеза всех аминокислот известны. В последнее время разработаны новые способы синтеза незаменимых аминокис-

Таблица 1

Что можно получить из 100 кормовых единиц

Содержащих	белка	углеводов	жира
	8,5 *кг*	60 *кг*	5 *кг*
Получают (в *кг*)			
мясо	1	0,05	1
куры	1	—	1,2
яйца	3	4	1,2
молоко	3	4	3,2
Теряют (в %)			
мясо	88	100	80
куры	88	100	76
яйца	65	100	76
молоко	65	93	35

лот, в частности, исходя из метана, через нитрометан. *(в)* Цены таких аминокислот, как лизин и метионин, которые производятся в большом масштабе для целей животноводства, ниже, чем цены эквивалентного количества белка мяса. Ведь в мясе около 80% воды и только до 18% белка. В будущем путь индустриального синтеза смеси аминокислот и превращения их в пищевые формы, как я покажу далее, несомненно, возможен.

Есть и еще путь, основанный на использовании гораздо более дешевого, чем животный белок, растительного белка. Конечно, этот растительный белок можно использовать как корм для сельскохозяйственных животных.

На таблице 1 показана судьба корма в животноводстве. 100 кормовых единиц (сбалансированного корма) содержат 8,5 *кг* белка, 60 *кг* углеводов и 5 *кг* жира. В результате скармливания таких 100 единиц животное отдает в виде белка мяса 1 *кг*, жира 1 *кг*, углеводы теряются

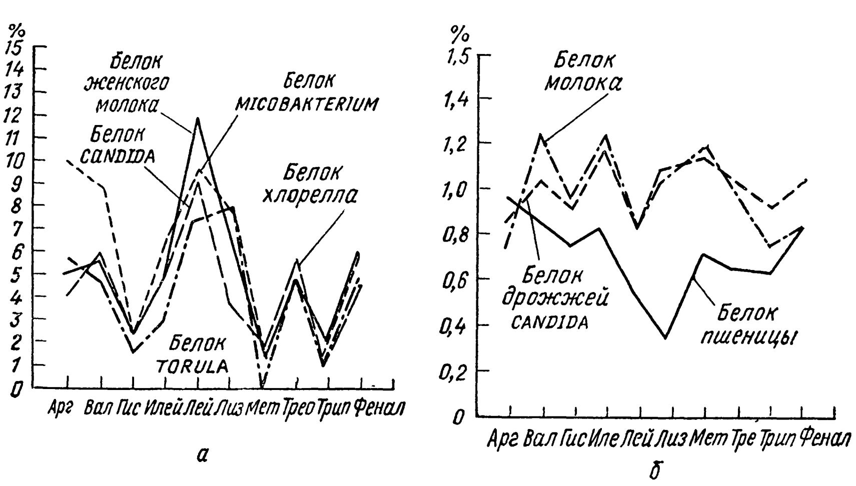


Рис. 57. Аминокислотный состав некоторых белков.

практически все. Почти такой же результат на курах. Несколько лучший — на яйцах и особенно на молоке.

Все же потери белка, сведенные в нижней части таблицы, огромны и в мясном животноводстве приближаются к 90%. Углеводы, которые по массе составляют львиную долю сбалансированного корма, теряются почти все. Вот почему так экономически заманчива задача в трехчленной пищевой цепи: первичный белковый продукт — животное — человек, миновать среднее звено, а именно — животное.

Работа такого направления развернулась во многих странах мира. В ГДР в контакте с нами идет исследование по превращению в пищу белка растительных отходов, в Англии разработано получение белка из люцерны и превращение его в молоко, минуя корову. В США из белка сои готовят курятину, ветчину и мясные блюда.

Однако в настоящее время есть и более простой путь.

На рисунке 57 сравнивается аминокислотный состав женского молока (непрерывная черта) с составом микробиологического белка — дрожжей кандида, выращенных на парафиновой фракции нефти (тире — точка — линия), дрожжей торула, микобактерий (пунктир) и хлореллы. Здесь совпадение с женским молоком более близкое, чем у растительных белков, и почти неотличимое от мяса. Особенно хорошо это видно на рисунке 57 *б*, который сделан иначе. В нем за единицу принято содержание каждой аминокислоты в женском молоке и его состав изображен, следовательно, горизонтально. Ординаты точек каждой ломаной — это отношения содержаний данной аминокислоты в том или другом белке к ее содержанию в молоке. Видно, как кривая для белков пшеницы идет вниз с минимумом опять на лизине. Зато кривые мяса и белка дрожжей близки между собой и (по своим ординатам) к белку молока. Словом, микробиологический белок высококачествен. Кроме того, продуктивность микроорганизмов на много порядков выше продуктивности животных и птиц. За сутки тонна дрожжей способна дать 1000 *т* потомства, т. е. до 400 *т* белка. Сейчас дрожжи разных видов производят из сельскохозяйственного сырья и начали производить из парафинов нефти. Все они предназначены для животноводства. Но их можно использовать и как белковую основу пищи человека.

Как же дрожжевой белок может быть использован непосредственно для приготовления пищи человека, не только полноценной, но и вполне вкусной? Для этого пока разведано два пути.

Первый — ферментативный гидролиз дрожжей, который дает сумму аминокислот, содержащихся в дрожжевом белке с присутствием более крупных структурных единиц — дипептидов и т. д. Этот гидролизат легко очищается на ионообменнике от всего постороннего, чист, приятен на вкус и может служить основой для кулинарии. Превращение этого гидролизата в кушанье — задача, идентичная превращению в кушанье смеси синтетических амино-

Таблица 2

Время двукратного увеличения биомассы растущих организмов в фазе максимального роста

Наименование организмов	Время (в ч)
Бактерии и дрожжи	0,3—2
Грибки и хлорелла	2—6
Трава и растения .	144—288
Цыплята	288—576
Поросята	576—864
Мясной скот . . .	720—1500

кислот. Уже сейчас — на начальных стадиях исследований — из аминокислот смеси гидролизатов дрожжей можно приготовить приятные по виду и вкусные, ароматные блюда: бульон, жареное и заливное мясо и т. п. Весьма ценно, что сухой гидролизат дрожжей может храниться неограниченное время.

Другой путь использования белка дрожжей — механическое или химическое разрушение оболочки клетки и отделение всего белка. Получается белый безвкусный порошок. Он, как и всякий другой чистый безводный белок, способен храниться неограниченное время.

Эти два вида белкового ресурса дрожжей должны быть переработаны в привычные, вкусные, ароматные блюда. Создание вкуса в обычном смысле — сладкий, кислый, соленый, горький — не представляет трудностей: всякий повар сахарит, солит, уксусит и тем меняет вкус продукта. Не составляет трудностей и введение интенсификаторов вкуса, они известны. В синтетическую пищу, как и в обычную, можно вводить и пахучие и возбуждающие аппетит пряности.

С запахом пищи много сложнее. Запах появляется в результате термической обработки. Сырая высокомолекулярная пища не обладает ни вкусом, ни запахом: всякий может проверить это на примере отмытого до бесцветности мяса, крутого яичного белка, крахмала, муки. Лишь в результате печения, жарения и т. д. появляются аппетитные запахи. Реже они сопутствуют пищевому продукту с самого начала, например во фруктах. Запахи при современной технике исследуются газожидкостной хроматографией и в каждом кушанье обусловлены многими десятками разнообразных летучих соединений. По счастью, из этого разнообразия оказывается возможным выбрать немногие определяющие запах вещества и вводить их в пищу. Конечно, следует использовать и традиционные отдушки пищи — чеснок, лук, лавровый лист, перец и т. д. Интересно, что эти и другие запахи можно, так сказать, запечатывать в микропористые, растворимые в горячей воде порошки вроде декстринов, в которых эти запахи хранятся, видимо, неограниченное время. Порошок — смесь аминокислот гидролизата дрожжей, интенсификаторов вкуса, солей и запечатанного запаха лаврового листа — засыпают в кипяток, и питательный, вкусный бульон готов. Бульон — пример бесструктурной пищи. Гораздо более сложной задачей является структурирование пищи. Механическая структура во многом определяет вкус. Волокнистая структура мяса, нежноволокнистое строение рыбы,

покрытые пленкой полужидкие шарики икры — если не воссоздать всех этих и ряда других структур, не будет и синтетической пищи. Более того, можно создать блюда, имеющие вид и определенную структуру, например, рисового зерна или ломтиков картофеля, но отличающиеся таким же высоким, как в мясе, содержанием полноценного белка.

Эта задача находится в процессе разрешения.

Уже получены первые, иногда и не вполне удачные опытные образцы синтетической пищи. Их еще нельзя судить строго (цветн. табл. VII). Образцы эти, как я думаю, доказывают, что при дальнейшей работе удастся добиться полной имитации привычных съестных продуктов и пойти по пути создания новых. Конечно, легче было бы начать с бесструктурных продуктов — паштетов, колбас, но хотелось убедиться, разрешима ли более трудная задача. Теперь мы можем уверенно сказать, что она разрешима. Впереди огромная работа не только химиков, но и физиологов, и медиков, и пищевиков. Для того чтобы эти исследования были проведены ко времени, когда развернется работа дрожжевой промышленности, необходимо уже сейчас организовать на одном из заводов выпуск ферментного гидролизата дрожжей и на его основе суммы очищенных аминокислот. Это планируется Управлением микробиологической промышленности. И второе, не менее важное, — осуществить на том же заводе выпуск чистого дрожжевого белка. Тогда физиологи проведут исследования и смогут установить, что лучше для организма: гидролизат или белок. Без систематического выпуска необходимого количества исходного продукта никакая окончательно доведенная до производства искусственной пищи исследовательская работа не может быть завершена.

О каких масштабах может идти речь?

Допустим, что мощности по производству кормовых дрожжей превысят 3,35 млн. *т*. Такое количество содержит 1,4 млн. *т* белка, эквивалентного 8,3 млн. *т* мяса, поскольку в мясе лишь 17—18% белка. (Все это предназначено для животноводства.) Каждый произведенный сверх этого миллион тонн дрожжей содержит примерно 400 тыс. *т* белка, что эквивалентно 2,4 млн. *т* мяса, при условии, что мы научимся извлекать этот белок полностью. (Пока удается извлечь 70%.) Это весьма значительное дополнение к белковым ресурсам страны, если иметь в виду, что в СССР в 1969 г. произведено 11,6 млн. *т* мяса в убойном весе, что соответствует примерно 6 млн. *т* мяса для потребителя. Таким образом, за счет лишнего миллиона тонн дрожжей можно увеличить ресурсы эквивалентной мясу пищи на 40%. Кроме того, дрожжи богаты витаминами, жирами, интенсификаторами вкуса.

Есть и другой очень простой путь использования дрожжевого белка, или гидролизата, — добавление его в каждый, условно говоря, бесструктурный вид пищи — муку, паштеты, сосиски и колбасные изделия, макароны и т. д.

Однако, как вы видите, можно изготовлять и структурирован-

ную пищу. Я представляю себе, что из запасов микробиологического белка или синтетических аминокислот путем структурирования, витаминизации, снабжения микроэлементами и соответствующей отдушки на заводах будут создаваться готовые для употребления сразу или после подогревания самые разнообразные привлекательные кушанья, скомпенсированные по составу и приспособленные к потребностям возраста, особенностям здоровья и работы. Такая готовая к употреблению кулинария облегчит труд женщин. Запасы исходного белка или аминокислот будут недоступны порче и потраве вредителями и многим другим внешним угрозам.

Наука и техника достигли такого уровня, что уже можно приступить к осуществлению мысли Д. И. Менделеева, сказавшего: «Как химик, я убежден в возможности получения питательных веществ из сочетания элементов воздуха, воды и земли помимо обычной культуры, т. е. на особых фабриках и заводах, но надобность в этом еще очень далека от современности, потому что пустой земли еще везде много... и я полагаю, что при крайней тесноте народонаселения раньше, чем прибегать к искусственному получению питательных веществ на фабриках и заводах, люди сумеют воспользоваться громадной массой морской воды для получения массы питательных веществ, и первые заводы устроят для этой цели в виде культуры низших организмов, подобных дрожжевым, пользуясь водою, воздухом, ископаемым и солнечной теплотой».

«Наука и жизнь», 1970, № 6.

Ю. Б. Филиппович

БЕЛКИ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Белковые тела привлекают внимание ученых уже в течение почти двух с половиной столетий, причем интерес к их структуре и функциям непрерывно возрастает. Несмотря на огромные успехи, достигнутые, особенно в последнее двадцатилетие, при изучении химического строения и биологической активности белков, многие детали организации их больших, а часто даже гигантских молекул еще не ясны, равно как остаются до сих пор не познанными некоторые механизмы участия этих важнейших соединений в процессах, протекающих в живой природе.

«Повсюду, где мы встречаем жизнь, мы находим, что она связана с каким-либо белковым телом, и повсюду, где мы встречаем какое-либо белковое тело, не находящееся в процессе разложения, мы без исключения встречаем и явления жизни»[1]. Последую-

---

[1] К. Маркс и Ф. Энгельс. Соч., т. 20, стр. 83.

щее изучение белковых тел все более подтверждало фундаментальное значение их в процессах жизнедеятельности и даже блестящие открытия последних лет, выявившие весьма существенную роль нуклеиновых кислот в обмене веществ, не поколебали основополагающего значения белков в жизни животных, растений и микробов: нуклеиновые кислоты оказались хранилищем и переносчиками информации, необходимой для точной сборки белковых молекул из составляющих их структурных единиц.

Таким образом сейчас стало ясно, что ни одно из веществ биологического происхождения не обладает столь специфическими и разнообразными функциями в жизни организма, как белки.

Почему же именно белкам свойственна выдающаяся роль в процессах жизнедеятельности, почему именно они являются материальной основой жизни?

Белки обладают рядом особенностей, которые не свойственны никаким другим органическим соединениям. Эти особенности обеспечивают функционирование белковых тел, как носителей жизни. К числу таких особенностей белков относятся: бесконечное разнообразие структуры и вместе с тем высокая видовая специфичность ее; крайнее многообразие физических и химических превращений; способность к внутримолекулярным взаимодействиям; способность отвечать на внешнее воздействие закономерным изменением структуры молекулы и восстанавливать исходное ее состояние по прекращении воздействия; склонность одних белков к взаимодействию с другими белками и иными химическими соединениями с образованием надмолекулярных комплексов и структур; наличие биокаталитических свойств и других качеств.

Перечисленные особенности белков обеспечивают их многообразные функции в организме (структурные, механохимические, каталитические, регуляторные, транспортные, защитные, рецепторные и др.).

Уже сейчас успехи белковой химии заложили основы для объяснения сходства родительских форм и потомков (самосборка биологических структур), равно как и возникновения в потомстве (в случае высокой разнокачественности ряда белков у предков) более высокой жизненности и продуктивности. Это имеет исключительное значение для выведения новых, высокопродуктивных пород животных и сортов растений.

Исследование структуры и свойств мышечных белков дало возможность советским ученым В. А. Энгельгарту и М. Н. Любимовой расшифровать механизм сокращения мышцы (механохимическая функция белков). Последние работы в этой области продемонстрировали, что сократительные свойства присущи также и многим внутриклеточным белкам, что обеспечивает работу в клетке ряда молекулярных машин, переносящих в ней ионы (ионные насосы) или синтезирующих те или иные биополимеры (в том числе сами белки и нуклеиновые кислоты).

Выяснено, что очень многие белки обладают биокаталитической активностью, т. е. способностью ускорять в организме (а будучи выделены, — и вне организма) те или иные химические реакции. Такие белки получили название ферментов. Роль их в жизнедеятельности животных, растений и микроорганизмов колоссальна. Складываясь в единый ансамбль саморегулируемых биохимических процессов, ускоряемые ферментами реакции преобразования веществ составляют материальную и энергетическую основу непрерывного самообновления белковых тел, т. е. самой сущности жизни. Поэтому ферменты со времен И. П. Павлова, по его меткому выражению, заслуженно считают «истинными двигателями всех жизненных процессов».

Некоторые белки выполняют в организме регуляторные функции. К их числу относится прежде всего большая группа белков — гормонов. Они представляют собой белки, синтезируемые специализированными группами клеток, способные оказывать сильнейшее воздействие на деятельность других групп клеток или даже целых органов, а в некоторых случаях — отдельных ферментов. Кроме того, мощное влияние на процессы жизнедеятельности оказывают белки, способные соединяться с нуклеиновыми кислотами и регулирующие при этом объем выдаваемой последними информации о биосинтезе белков — ферментов.

Некоторые из белков переносят в организме низкомолекулярные (а иногда и высокомолекулярные) соединения, т. е. выполняют транспортную функцию. Классическим примером является гемоглобин — белок крови человека и животных, переносящий кислород. Структура и функция этого белка теснейшим образом взаимосвязаны. Но не только гемоглобин является транспортным белком. В организме животных многие белки плазмы (т. е. жидкой части) крови переносят жиры и жироподобные вещества, углеводы, анионы и катионы и т. п.

Сейчас интенсивно изучается защитная функция белков. Ей обладают специфические белки, синтезирующиеся в организме в ответ на введение чужеродных (т. е. отсутствующих в данном организме) белков, некоторых высокомолекулярных углеводов и т. п. Первые, т. е. защитные, белки называют антителами, а вторые, т. е. соединения, вызывающие образование антител в организме, — антигенами. При повторном введении в организм антигена он немедленно атакуется антителом, которое инактивирует введенный антиген. На этом основана защита организма человека и животных от ряда болезнетворных микробов. При прививках в организм вводится ослабленная или убитая культура бактерий, и в ответ на это вырабатываются антитела. Они-то и защищают организм от заболевания при попадании в него настоящих болезнетворных бактерий. Такая же защитная реакция организма осуществляется при пересадке ему чужеродной ткани или органа, например почки или сердца. В результате — грозное явление отторжения пересаженной ткани или органа, которое до

сих пор ограничивает возможности лечения ряда заболеваний путем трансплантации (пересадки) органов. Ключ к преодолению тканевой несовместимости находится сейчас в руках у биохимиков, изучающих механизм биосинтеза защитных белков.

Одним из современных и многообещающих разделов белковой химии является учение о рецепторных свойствах белковых тел. Рецепторные (т. е. воспринимающие сигналы внешней среды) клетки сетчатки глаза, обонятельных органов, вкусовых луковиц, органов слуха и гравитации (ориентации к направлению силы тяжести) содержат в своем составе специфические белковые молекулы. Именно они избирательно взаимодействуют либо с фотонами светового потока, либо с пахучими веществами, либо со сладкими или горькими составными частями пищи (во вкусовых луковицах обнаружены недавно «сладкочувствительные» и «горькочувствительные» белковые молекулы), либо со звуковыми колебаниями, либо, наконец, со специальным «датчиком положения тела», ориентированным по отношению к гравитационному полю земли. Результатом этого взаимодействия рецепторных белковых молекул с тем или иным сигналом является возбуждение рецепторной клетки, передающееся в виде нервных импульсов в центральную нервную систему.

Понять, каким образом белки осуществляют перечисленные выше многообразные функции, непросто. Единственный способ приблизиться к решению этой задачи — узнать, из чего построен белок, как расположены структурные элементы, составляющие его молекулу, по отношению друг к другу и в пространстве, как они взаимодействуют друг с другом и веществами внешней среды и т. п., т. е. изучить строение и свойства белков. Об этом и пойдет речь ниже.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА БЕЛКОВ

Белки — высокомолекулярные органические вещества, характеризующиеся строго определенным элементарным составом. Последний выражается следующими качественными и количественными показателями (табл. 1).

Особенно характерен для белков 15—18% уровень содержания азота. На заре белковой химии, когда не умели еще определять ни молекулярную массу белков, ни их химический состав, ни тем более структуру белковой молекулы, этот показатель играл большую роль при решении вопроса о принадлежности высокомолекулярного вещества к классу белков. Естественно, что сейчас данные об элементарном составе белков утратили свое былое значение для их характеристики.

Для определения молекулярных масс белков разработаны специфические методы. Наиболее распространенный из них — метод ультрацентрифугирования, получивший развитие после

Таблица 1

Элементарный состав белков

Наименование элемента	Содержание элемента (в %)
Углерод . . .	50—55
Водород . . .	6,5—7,3
Азот	15—18
Кислород . . .	21—24
Сера	0—2,4
Зола	0—0,5

изобретения ультрацентрифуги в 30-е годы нашего столетия Т. Сведбергом. Ультрацентрифуга представляет собой прибор, в котором подвижная часть — ротор — вращается со скоростью, измеряемой десятками тысяч оборотов в минуту. Центробежная сила, развиваемая при вращении ротора, в десятки и сотни тысяч раз превышает силу тяжести. Для сравнения укажем, что центрифуги, на которых тренируют космонавтов, развивают центробежную силу, превышающую силу земного тяготения лишь в несколько раз, но и это уже является пределом для перегрузки организма человека.

Исследуемый раствор белка помещают в небольшую ячейку, вставляемую в гнездо ротора. При работающей ультрацентрифуге молекулы белка под действием центробежной силы постепенно оседают на дно. Особая приставка к ультрацентрифуге позволяет делать снимки содержимого ячейки через определенные промежутки времени. Измеряя скорость оседания (седиментации) белковых молекул или время, необходимое для достижения седиментационного равновесия, по формулам рассчитывают молекулярные массы белков. Именно после применения в белковой химии метода ультрацентрифугирования были впервые получены надежные данные о величине молекулярных масс многих белков.

Есть и другие методы определения молекулярных масс белков: химический (по содержанию железа, например, в гемоглобине), вискозиметрический (по вязкости белковых растворов), осмометрический (по величине осмотического давления белковых растворов), по данным рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии и ряд других. Если данные, полученные в результате применения различных методов, сходны, среднюю величину из них принимают за истинную молекулярную массу белка (табл. 2).

Для белковых тел характерны весьма разнообразные величины молекулярных масс, достигающие нескольких десятков миллионов единиц. В отдельных случаях она измеряется еще более крупными цифрами: например, для вируса желтухи шелковичного червя — величиной в 916 000 000, т. е. приближается к миллиарду.

Важной особенностью молекулярных масс белков является подмеченная еще Т. Сведбергом кратность их стандартному значению — в 17 000—18 000, хотя, как стало ясно сейчас, эта зависимость не столь прямолинейна. Более крупные белковые мо-

лекулы составлены из блоков, молекулярная масса которых варьирует в более широких пределах. Связь данного явления со структурными особенностями белковых частиц несомненна.

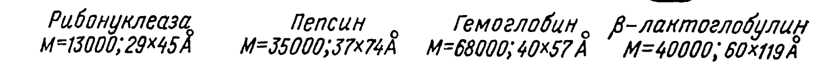
ФОРМА БЕЛКОВЫХ МОЛЕКУЛ

Представление о форме белковых молекул можно составить в результате математической обработки данных, полученных при ультрацентрифугировании белковых растворов. Для этой же цели широко используют метод двойного лучепреломления в потоке, основанный на изменении оптической характеристики раствора белка, находящегося в движении, по сравнению с раствором, находящимся в покое. В первом происходит ориентация вытянутых белковых частиц по направлению движения раствора, и это сопровождается феноменом двойного лучепреломления. Кроме

Таблица 2

Молекулярная масса и степень асимметрии молекул некоторых белков

Наименование белка	Молекулярная масса	Степень асимметрии молекулы, $\frac{b}{a}$
Миоглобин кашалота (белок мышц, переносящий кислород)	17 600	3,0
Пепсин (фермент, выделяемый слизистой желудка и ускоряющий распад белков)	35 000	4,0
Альбумин яичный	46 000	4,4
Гемоглобин лошади	68 000	4,3
γ-Глобулин человека (защитный белок сыворотки крови человека)	160 000	6,0
Каталаза (фермент, ускоряющий разложение перекиси водорода на кислород и воду)	250 000	5,8
Фибриноген человека (белок, обеспечивающий свертывание крови)	450 000	17,5
Уреаза (фермент, ускоряющий гидролиз мочевины)	483 000	4,3
Тиреоглобулин свиньи (белок из щитовидной железы)	630 000	9,2
Антипневмококковый сывороточный глобулин лошади (защитный белок, синтезированный в ответ на введение пневмококков в качестве антигена)	920 000	20,1
Гемоцианин улитки (белок, переносящий кислород у некоторых низших животных)	6 660 000	4,8
Вирус табачной мозаики (вызывает мозаичную болезнь табака)	40 000 000	18,0



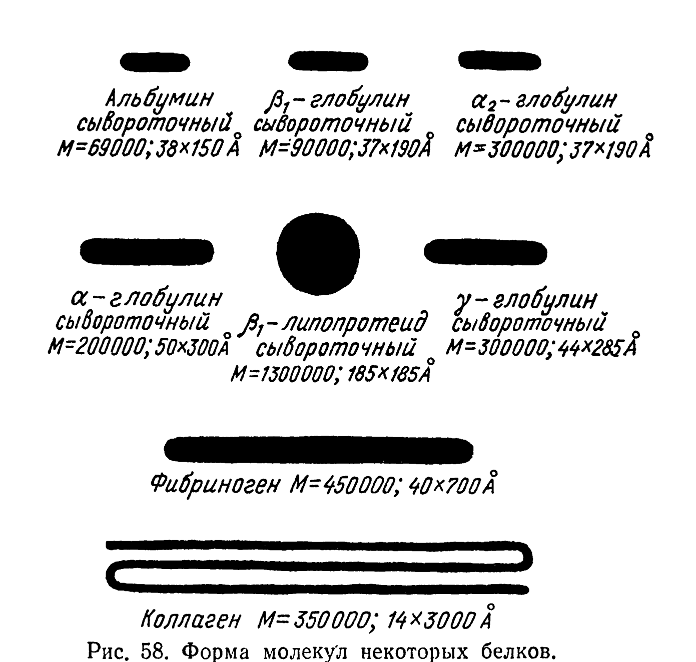


Рис. 58. Форма молекул некоторых белков.

того, форма белковых частиц может быть выявлена при непосредственном наблюдении в электронном микроскопе.

Указанными методами выяснено, что белковые частицы широко варьируют по форме от шарообразных до нитевидных образований. В большинстве случаев они имеют вытянутую форму, т. е. построены асимметрично. Степень асимметрии ($^b/_a$) белковых молекул выражают отношением длинной оси частицы (b) к ее короткой оси (a, см. табл. 2).

Наиболее характерна эллипсовидная или палочкообразная форма белковых молекул (рис. 58). Часто встречается степень асимметрии белковых глобул в пределах от 3 до 6, довольно редко соотношение осей белковой частицы приближается к единице (т. е. молекула шарообразна) и в некоторых случаях повышается до 80 и даже 200 и более (т. е. белковые частицы нитевидны). В общем, длина белковых молекул средней молекулярной массы укладывается обычно в несколько сотен, а толщина — в несколько десятков ангстрем. Более поздние работы, детально раскрывшие полную структуру некоторых белков, показали, что белковые молелулы асимметричны во всех трех измерениях. Так,

например, молекула миоглобина — одного из белков мышечной ткани ($M = 17\,600$) — имеет размеры $25 \times 35 \times 45$ Å и в ней не обнаруживается никакой симметрии.

АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ БЕЛКОВ

Один из наиболее распространенных методов исследования химического состава белковых тел — гидролиз. Белок нагревают с раствором кислоты или щелочи при 100—110 °С в течение примерно суток либо инкубируют в течение нескольких часов при 37—40 °С с ферментами, избирательно ускоряющими процесс гидролиза белков.

Почти единственными продуктами гидролиза белков оказались аминокислоты. Хотя за полтора столетия (первая аминокислота была получена из сока спаржи в 1808 г.) из растений, животных и микроорганизмов выделено более 150 аминокислот, но в составе белков их обнаружено менее трех десятков, а все остальные существуют в свободном виде. Названия, формулы и сокращенные обозначения постоянно встречающихся в белках аминокислот приведены в таблице 3.

Одно из важных химических свойств α-аминокислот — способность их в определенных условиях образовывать пептиды за счет реакции по аминным и карбоксильным группам. Схема этого процесса, протекающего по типу реакции поликонденсации, такова:

$$\underset{\text{аланин}}{H_2N{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}COOH} + \underset{\text{цистеин}}{H_2N{-}\underset{\substack{|\\ CH_2\\ |\\ SH}}{CH}{-}COOH} \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\rightarrow \underset{\text{аланил-цистеин (дипептид)}}{H_2N{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}CO{-}NH{-}\underset{\substack{|\\ CH_2\\ |\\ SH}}{CH}{-}COOH};$$

$$\underset{\text{аланил-цистеин}}{H_2N{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}CO{-}NH{-}\underset{\substack{|\\ CH_2\\ |\\ SH}}{CH}{-}COOH} + \underset{\text{валин}}{H_2N{-}\underset{\substack{|\\ CH\\ \diagup\ \diagdown\\ H_3C\quad CH_3}}{CH}{-}COOH} \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\rightarrow H_2N-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CO-NH-\underset{\substack{|\\ CH_2\\ |\\ SH}}{CH}-CO-NH-\underset{\substack{|\\ CH\\ \diagup\ \diagdown\\ H_3C\quad CH_3}}{CH}-COOH$$

аланил-цистеинил-валин (трипептид)

В результате могут образоваться соединения, составленные из многих десятков аминокислотных остатков. Их называют полипептидами, а —CO — NH-группировки в них — пептидными группами. Полипептиды, молекулярная масса которых превышает 10 000, принято называть белками.

Химический синтез полипептидов ведется сейчас твердофазным способом, сущность которого сводится к проведению реакций последовательного образования пептидных связей у синтезируемого пептида в закрепленном на полимерном носителе состоянии. Создан прибор — синтезатор полипептидов, который по заданной программе в течение нескольких суток способен создать белок из нескольких десятков аминокислотных остатков. Так, например, была синтезирована рибонуклеаза — белок-фермент, ускоряющий реакцию распада рибонуклеиновой кислоты.

СТРУКТУРА БЕЛКОВОЙ МОЛЕКУЛЫ

Пожалуй, ни в одной области человеческого знания не было высказано такого большого количества разнообразных гипотез, как в химии белка. Полипептидная теория лишь одна выдержала испытание в свете того нового фактического материала, который был получен в результате применения новых методов изучения состава и строения белковых тел. Она была предложена Э. Фишером на базе выдвинутых А. Я. Данилевским идей о роли —CO — NH-связей в строении белка и оказалась тем стержнем, вокруг которого строятся современные представления о структуре белка.

Ввиду особого значения, которое придается полипептидам как структурной основе белка, строение их детально изучено. Исследованы межатомные расстояния в $-CO-\underset{|}{CH}-NH$-фрагментах, составляющих хребет полипептидной цепи, равно как и валентные углы между атомами углерода, кислорода, азота и водорода в них (рис. 59).

Первая характерная особенность в строении полипептидной цепи состоит в том, что атомы углерода и азота в хребте полипептидной цепи располагаются приблизительно в одной плоскости, в то время как атомы водорода и радикалы —CHR-группировок направлены к этой плоскости под углом 109° 28′. При этом в соседних аминокислотных остатках расположение атомов водорода и радикалов противоположно. Вторая заключается в особом ха-

Таблица 3

Аминокислоты, постоянно встречающиеся в составе белков

Наименование аминокислоты	Сокращенное обозначение	Формула
1	2	3
Глицин (аминоуксусная кислота)	гли	H_2N-CH_2-COOH
Аланин (α-аминопропионовая кислота)	ала	$CH_3-CH-COOH$ $\mid$ NH_2
Валин (α-аминоизовалериановая кислота)	вал	$CH_3\diagdown$ $>CH-CH-COOH$ $CH_3\diagup$ $\mid$ NH_2
Лейцин (α-аминоизокапроновая кислота)	лей	$CH_3\diagdown$ $>CH-CH_2-CH-COOH$ $CH_3\diagup$ $\mid$ NH_2
Изолейцин (α-амино-β-метилвалериановая кислота) .	иле	$CH_3-CH_2\diagdown$ $>CH-CH-COOH$ $CH_3\diagup$ $\mid$ NH_2
Аспарагиновая (α-аминоянтарная кислота)	асп	$HOOC-CH_2-CH-COOH$ $\mid$ NH_2
Глутаминовая (α-аминоглутаровая кислота)	глу	$HOOC-CH_2-CH_2-CH-COOH$ $\mid$ NH_2
Серин (α-амино-β-оксипропионовая кислота)	сер	$HO-CH_2-CH-COOH$ $\mid$ NH_2
Треонин (α-амино-β-оксимасляная кислота)	тре	$CH_3-CH-CH-COOH$ $\mid \quad \mid$ $OH \quad NH_2$
Цистеин (α-амино-β-тиолпропионовая кислота) . .	цис	$HS-CH_2-CH-COOH$ $\mid$ NH_2
Метионин (α-амино-γ-метилтиомасляная кислота) . .	мет	$CH_3-S-CH_2-CH_2-CH-COOH$ $\mid$ NH_2
Аргинин (α-амино-δ-гуанидинвалериановая кислота) .	арг	$H_2N-C-NH-(CH_2)_3-CH-COOH$ $\parallel \qquad \mid$ $NH \qquad NH_2$
Лизин (α, ε-диаминокапроновая кислота)	лиз	$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH-COOH$ $\mid$ NH_2

Продолжение

Наименование аминокислоты	Сокращенное обозначение	Формула
1	2	3
Гистидин (α-амино-β-имидазолилпропионовая кислота)	гис	N—C—CH_2—CH—COOH ‖ ‖ | HC CH NH_2 \\ / NH
Пролин (пирролидин-α-карбоновая кислота)	про	H_2C—CH_2 | | H_2C CH—COOH \\ / NH
Фенилаланин (α-амино-β-фенилпропионовая кислота) .	фен	H H | | C—C HC C—CH_2—CH—COOH C=C | | | NH_2 H H
Тирозин (α-амино-β-(*п*-оксифенил)-пропионовая кислота)	тир	H H | | C—C HO—C C—CH_2—CH—COOH C=C | | | NH_2 H H
Триптофан (α-амино-β-индолилпропионовая кислота) .	три	CH HC C—C—CH_2—CH—COOH | ‖ ‖ | HC C CH NH_2 C NH | H

рактере —CO — NH-связи. Как можно видеть, расстояние между атомами углерода и азота в пептидной связи равно 1,32 Å, т. е. меньше, чем в простой связи >C—N< (1,47 Å), и больше, чем в двойной связи >C=N— (1,25 Å). Это делает —CO — NH-группировку достаточно своеобразной по химическим свойствам. Наконец, третье примечательное свойство полипептидной цепи сводится к тому, что основная, главная, монотонно построенная из —NH—CH—CO-фрагментов (с боковой связью у CH) цепь окружена разнообразными по своей химической природе аминокислотными радикалами.

Радикалы аминокислот функционально многолики. Они представлены (см. табл. 3) жирными и ароматическими (аланин, валин, лейцин, изолейцин и фенилаланин) углеводородными радикалами и гетероциклическими (пролин, триптофан, гистидин) радикалами. Многие из них несут свободные аминные (лизин, аргинин), карбоксильные (аспарагиновая и глутаминовая кислоты), гидроксильные и фенольные (серин, треонин, тирозин), тиольные (цистеин), амидные (аспарагин, глутамин) и другие функциональные группы.

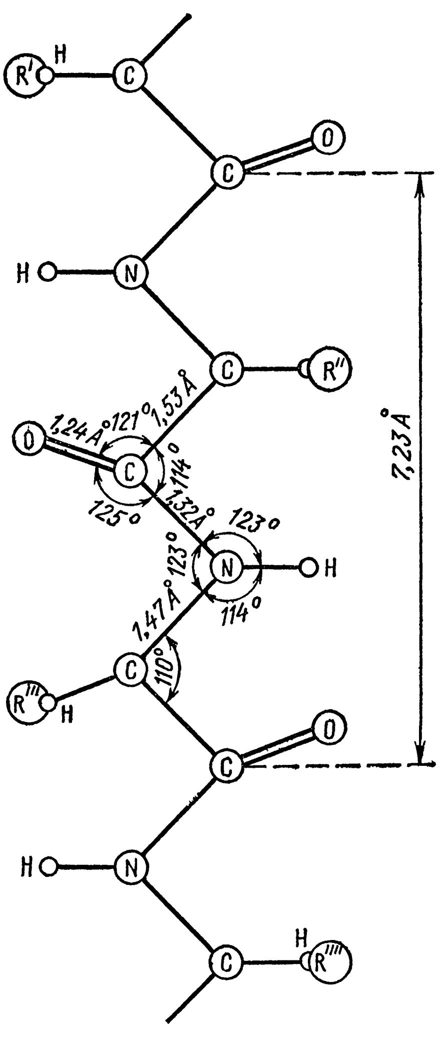


Рис. 59. Стандартные значения межатомных расстояний и валентных углов в полипептидной цепи. R′—R′′′′— радикалы аминокислот.

Характер радикалов оказывает большое влияние на свойства белков и особенно на пространственную конфигурацию полипептидной цепи: образующиеся солевые, эфирные, дисульфидные и другие мостики закрепляют относительное расположение участков ее при формировании третичной структуры белка. Они же, т. е. радикалы, обеспечивают исключительное разнообразие химических реакций, свойственных белковым телам, и оказывают наряду с другими факторами существенное влияние на функциональную активность белков. Именно при помощи радикалов реализуется одно из выдающихся свойств белков — их необыкновенно многогранная химическая активность.

Долгое время представления о структуре белковой молекулы ограничивались признанием полипептидной цепи как основы ее, но без какой-либо детализации закономерностей чередования аминокислотных остатков или конфигурации цепи. Лишь после

разработки новых методов определения последовательности расположения остатков аминокислот в полипептидной цепи и усовершенствования рентгеноструктурного анализа белковых кристаллов появилась возможность продвинуться далеко вперед в решении как первой (закономерности чередования аминокислот), так и второй (закономерности в конфигурации полипептидной цепи) проблемы.

ПЕРВИЧНАЯ СТРУКТУРА БЕЛКА

Под первичной структурой белка понимают последовательность в расположении аминокислотных остатков в одной или нескольких полипептидных цепях, составляющих молекулу белка. Учитывая, что в составе белковой молекулы содержится, как минимум, несколько десятков аминокислотных остатков, определение местоположения каждого из них несколько лет назад представляло весьма сложную задачу. Однако в настоящее время для определения последовательности аминокислотных остатков в полипептидах созданы и совершенствуются автоматические приборы (протеин-секвенаторы, масс-спектрометры), при посредстве которых осуществляются эти анализы. Между тем было бы ошибкой думать, что определение первичной структуры белка осуществляется без каких-либо трудностей. Оно требует больших усилий крупных научных школ.

Примером может служить то, что в СССР расшифрована пока первичная структура только одного, правда очень сложного, белка — аспартатаминотрансферазы. Первичная структура выяснена уже для нескольких десятков белков. К ним относятся, в частности, инсулин, миоглобин, гемоглобин, рибонуклеаза и многие другие (цветн. табл. VIII).

Рассмотрим последовательность расположения аминокислотных остатков в молекуле рибонуклеазы. Рибонуклеаза — фермент, ускоряющий реакцию деструкции рибонуклеиновых кислот. При молекулярной массе в 13 500 она содержит 124 аминокислотных остатка.

Ее первичная структура подтверждена химическим синтезом, выполненным недавно одновременно двумя группами исследователей.

Таким образом, молекула рибонуклеазы действительно представляет гигантский полипептид, обладающий всего двумя концевыми аминокислотами. Каждая из составляющих его аминокислот занимает строго определенное место в полипептидной цепи. И хотя ферментативная активность рибонуклеазы зависит, по-видимому, от сочетания в третичной структуре (см. ниже) всего нескольких аминокислотных остатков, именно это сочетание является производным от первичной структуры белковой молекулы.

Только за счет перестановки аминокислотных остатков в полипептидной цепи белки могут давать огромное число изомеров:

Число аминокислотных остатков в молекуле	Возможное число изомеров
2	2
3	6
4	24
5	120
10	3 362 780
20	$2 \cdot 10^{18}$

Например, трипептид аланил-цистеинил-валин (см. выше) может существовать в виде шести изомеров: ала-цис-вал; ала-вал-цис; цис-ала-вал; цис-вал-ала; вал-ала-цис и вал-цис-ала.

Ни одно из природных соединений не обладает такими безграничными потенциальными возможностями изомерии, как белки. Именно так и реализуется в природе бесконечное разнообразие структуры белковых тел, дающее начало миллионам раститель-

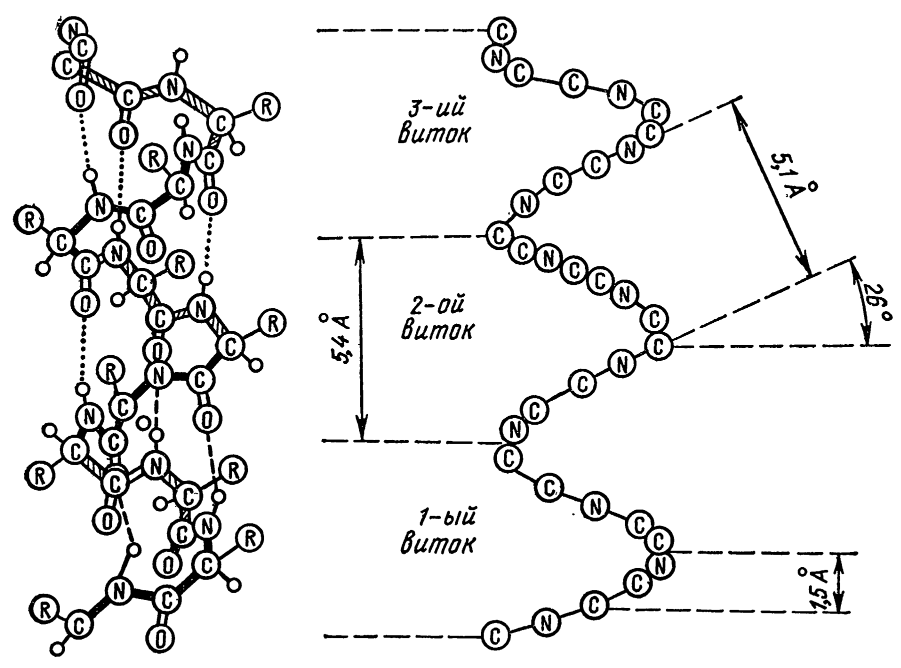


Рис. 60. Модель и схема α-спирали.

На модели (слева) сплошной черной линией показаны участки спирали, обращенные к наблюдателю, а заштрихованной — удаленные от него; пунктиром обозначены водородные связи между —CO- и —NH-группами, расположенными на соседних участках спирали; атомы водорода показаны в виде маленьких кружочков. На схеме (справа) опущены все радикалы и показан ход хребта полипептидной цепи соответственно такому в модели, шаг спирали равен 5,4 Å, один аминокислотный остаток занимает по высоте спирали 1,5 Å, угол подъема спирали составляет 26°.

ных животных видов, каждый из которых обладает сотнями и тысячами собственных, непохожих на таковые у других видов белков. Если бы в первичной структуре белков не было заложено этого качества, то не было бы и того разнообразия жизненных форм, свидетелями и частью которого являемся мы сами.

ВТОРИЧНАЯ СТРУКТУРА БЕЛКА

Строго линейная полипептидная цепь присуща ограниченному числу белков. Такую структуру имеет фиброин шелка — белок, синтезируемый гусеницами шелкопряда. В силу особых условий формирования шелкового волокна в мускульном прессе гусеницы нитевидные молекулы фиброина, почти лишенные обрамляющих главную полипептидную цепь радикалов, ориентируются вдоль шелкоотделительного протока и плотно упаковываются по ходу шелкового волокна. Рентгеноструктурный анализ дал возможность выявить именно линейный характер полипептидных цепей в фибрионе шелка, и, таким образом, еще в 30-е годы нашего столетия возникло представление о белковой молекуле как полностью вытянутой полипептидной цепи.

Однако в последующее время было найдено, что даже в фибриллярных волокнистых белках, не говоря уже о глобулярных, очень редко удается обнаружить полностью растянутые полипептидные цепи. Рентгеновские снимки постоянно указывали на наличие в белках каким-то образом сложенных или скрученных полипептидных цепей. В результате расшифровки рентгенограмм удалось показать, что некоторые участники полипептидной цепи в молекулах подавляющего числа белков свернуты в виде α-спиралей (рис. 60).

α-спираль характеризуется предельно плотной упаковкой скрученной полипептидной цепи, так что все пространство внутри «цилиндра», в пределах которого идет закручивание, заполнено. На каждый виток правозакрученной α-спирали приходится 3,6 аминокислотных остатков, радикалы которых направлены всегда наружу. Шаг спирали (расстояние между витками) составляет 5,4 Å.

Громадную роль в формировании и поддержании α-спиральной конфигурации полипептидной цепи играют водородные связи, возникающие между —CO— и —NH-группами хребта полипептидной цепи, расположенными на соседних витках спирали. И хотя энергия водородных связей невелика, большое количество их приводит к значительному энергетическому эффекту, в результате чего α-спиральная конфигурация достаточно устойчива и жестка.

Итак, под вторичной структурой белковой молекулы подразумевают конфигурацию полипептидной цепи.

Степени спирализации полипептидных цепей отличаются у разных белков. В миоглобине, например, $^3/_4$ полипептидных це-

пей находится в спирализованном состоянии, а $^1/_4$ — в растянутом. У рибонуклеазы же только $^1/_5$ часть полипептидной цепи спиральна, а остальные $^4/_5$ — линейны. Молекулы белков, построенные из полностью спирализованных или полностью линейных полипептидных цепей, встречаются крайне редко.

ТРЕТИЧНАЯ СТРУКТУРА БЕЛКА

Выявление чередования аминокислотных остатков в полипептидной цепи и наличия в белковой молекуле спиральных и неспиральных участков полипептидной цепи еще не дает представления ни об объеме, ни о форме, ни тем более, о взаимном расположении участков полипептидной цепи по отношению друг к другу. Эти детали строения белка выясняют при изучении третичной структуры (цветн. табл. IX).

Под третичной структурой белковой молекулы понимают общее расположение составляющих молекулу одной или нескольких полипептидных цепей, соединенных ковалентными связями. Естественно, что полипептидная цепь (цепи) имеет определенную конфигурацию (вторичную структуру), представленную, как правило, сочетанием спиральных и линейных участков.

Большие сдвиги в выяснении этого вопроса связаны с усовершенствованием рентгеноструктурного анализа, выразившемся в увеличении разрешающей способности метода, т. е. возможности различать детали структуры на определенном расстоянии, сначала до 6 Å, а затем даже до 2 Å. Учитывая, что межатомные расстояния в молекулах органических соединений составляют от 1 до 2 Å, даже столь высокая разрешающая способность еще не дает возможности точно установить расположение каждого атома в полипептидной цепи, но вполне позволяет выявить отдельные сочетания атомов.

В результате удалось «увидеть» α-спираль в белковой молекуле и с известной долей вероятности идентифицировать по ходу полипептидной цепи отдельные аминокислотные остатки благодаря характерной форме их радикалов.

Исследования в этом направлении проводятся лишь в последние годы, и пока установлена третичная структура немногих белков, в том числе миоглобина, рибонуклеазы, лизоцима (белка-фермента, обеспечивающего растворение бактериальных оболочек) и некоторых других.

Расположение полипептидной цепи в молекуле миоглобина, например, не отличается простотой или близостью в какой-либо правильной геометрической фигуре. В целом молекула имеет форму вытянутого диска (25×25×45 Å). Шаровидная зона, окруженная неправильно сложенными участками полипептидной цепи, представляет геминовую группировку, связанную с имидазольным кольцом гистидина. Столь же причудливо и, на первый взгляд, незакономерно извиты полипептидные цепи в молекулах

рибонуклеазы и лизоцима. Однако за этим внешне как будто хаотическим расположением скрываются глубокие закономерности.

Считают, что третичная структура белковой молекулы определяется ее первичной структурой, так как решающая роль в поддержании характерного для нее расположения полипептидной цепи принадлежит взаимодействию радикалов аминокислот.

Особую роль в поддержании третичной структуры белка играют дисульфидные мостики: именно они прочно фиксируют расположение участков полипептидной цепи (или цепей) по отношению друг к другу. Таким образом, местоположение в молекуле белка остатков цистеина (и других аминокислот) предопределяет характер межрадикальных связей и, следовательно, третичную структуру.

Третичную структуру белков связывают с их функциями, в частности с ферментативной активностью. В молекулах-белков-ферментов за счет сочетания аминокислотных радикалов в тех или иных зонах возникают каталитические (т. е. ускоряющие химические реакции), субстратные (обеспечивающие связь с реагирующими веществами) и регуляторные центры. Так как третичная структура белков довольно легко изменяется под действием физических и химических факторов, способность белков ускорять химические процессы бывает выражена то ярче, то слабее. Белковая молекула буквально «живет», непрерывно изменяет свою третичную структуру, чутко реагирует на изменение внешних условий закономерным смещением по отношению друг к другу спирализованных и линейных участков, радикалов аминокислот и т. п. В этой способности белковых молекул адекватно изменять свою архитектонику в ответ на сигналы внешней среды по существу уже заложены многие свойства (раздражимость, приспособляемость и т. п.) живых организмов. Здесь важно подчеркнуть, что эта способность присуща только белковым телам.

ЧЕТВЕРТИЧНАЯ СТРУКТУРА БЕЛКА

Белки, молекулярные массы которых превышают 50 000—60 000, построены своеобразно, их молекулы состоят из субъединиц. Молекулярные массы субъединиц колеблются от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч, но в большинстве случаев лежат в пределах 17 000—25 000.

Взаимное пространственное расположение субъединиц в единой белковой молекуле называют четвертичной структурой белка. С этой точки зрения детально изучено строение некоторых белков (цветн. табл. X).

Молекулы гемоглобина ($M=68\,000$) построены из четырех субъединиц с молекулярной массой в 17 000 каждая. Первичная, вторичная и третичная структуры субъединиц молекулы гемоглобина полностью выяснены. Они оказались попарно идентичными и были названы субъединицами типа α и β. Субъединица типа α

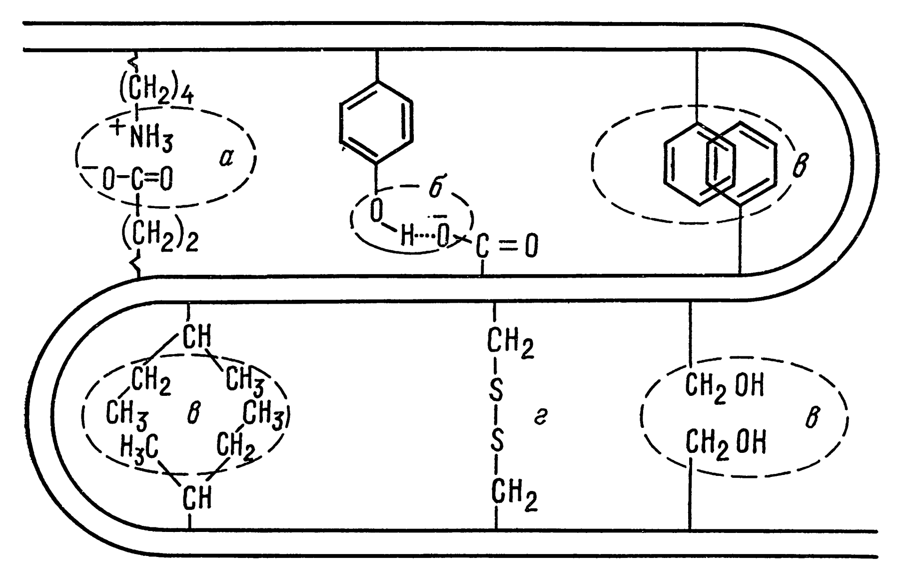


Рис. 61. Типы связей между радикалами аминокислотных остатков в белковой молекуле: *а* — электростатическое взаимодействие; *б* — водородные связи; *в* — взаимодействие неполярных боковых цепей, вызванное отталкиванием лиофобных радикалов в «сухую зону» молекулами растворителя («жирная капля»); *г* — дисульфидные мостики; двойная изогнутая линия обозначает хребет полипептидной цепи.

представлена полипептидной цепью, составленной из 141 аминокислотного остатка, β — из 146. Третичная структура их сходна и напоминает таковую миоглобина. Четыре субъединицы, соединяясь сначала попарно (α с β), затем объединяются в единую молекулу гемоглобина, располагаясь в углах почти правильного тетраэдра. Возникает шаровидная молекула с размерами 50×55×64 Å. Выяснено, что при соединении с кислородом молекула гемоглобина изменяет свою четвертичную структуру, захватывая кислород и запирая его внутри молекулы. Причиной этого является изменение третичной структуры субъединиц. Таким образом, структура и функция молекулы гемоглобина тонко пригнаны друг к другу.

Белок (нуклеопротеид) — вирус табачной мозаики (M = = 40 000 000) — содержит небольшое количество (6%) нуклеиновой кислоты. Белковая часть складывается из большого числа (2130) субъединиц с молекулярной массой 175 000 каждая. Молекула вируса табачной мозаики представляет собой полую палочку длиной около 300 Å и толщиной примерно 170 Å. В центре ее есть отверстие диаметром 40 Å. Каждая субъединица имеет размеры 20×70 Å. Они расположены по спирали, каждый виток которой образован примерно 16 субъединицами. Молекула нуклеиновой кислоты, следуя спиральному расположению субъединиц,

проходит между их рядами. Вдоль молекулы располагается свыше ста витков из белковых субъединиц.

Самое поразительное явление состоит в том, что объединение субъединиц в эпимолекулу (надмолекулу) осуществляется самопроизвольно. Предполагают, что в каждой субъединице есть специфические контактные участки, взаимодействующие с таковыми в других субъединицах. Проделано уже много опытов с вирусами и фагами (вирусами бактерий), где показано, что можно их разрушить, удалить нуклеиновую кислоту, а потом из белковых субъединиц снова собрать оболочку вируса или фага. Это убеждает в том, что в природе широко представлена автоматическая самосборка надмолекулярных структур и инициатором ее являются именно белковые молекулы. Это дает надежду выяснить закономерности формообразования у растений и животных и понять молекулярные механизмы, обеспечивающие сходство родителей и детей.

Чем глубже химики познают природу и строение белковых тел, тем более они убеждаются в исключительном значении получаемых данных для раскрытия одной из важнейших тайн природы — тайны жизни. Раскрытие связи между структурой и функцией в белковых веществах — вот тот краеугольный камень, на котором покоится проникновение в самую глубокую сущность жизненных процессов, вот та основа, которая послужит в будущем исходным рубежом для нового качественного скачка в развитии биологии и медицины.

Ю. П. Швачкин

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ЖИЗНЬ

Характерной чертой современного естествознания является бурное развитие исследований в пограничной области между биологией, химией и физикой. В результате возникло новое направление — молекулярная биология. Молекулярная биология ставит своей целью изучение биологических явлений на уровне молекулярных структур, химических реакций и физических процессов. Существенный вклад в развитие молекулярной биологии внесла и продолжает вносить биоорганическая химия, т. е. тот раздел современной органической химии, задачей которого является установление структуры природных соединений, их синтетическое получение и химическое изменение, а также познание закономерностей тех химических процессов, которые протекают в живой материи.

В настоящее время биоорганическая химия плодотворно изучает такие классы природных соединений, как углеводы, жиры, витамины, антибиотики, алкалоиды, терпены и пр. Наряду с

исследованием этих природных соединений большое внимание уделяется изучению их синтетических аналогов. Это позволяет не только получать многие ценные вещества, но и непрерывно углублять теоретические представления по проблеме зависимости биологической активности вещества от его химической структуры.

Однако наибольшие успехи достигнуты в исследовании двух классов природных соединений, являющихся ключевыми структурами живой материи,— белков и нуклеиновых кислот. В этой статье мы сосредоточим внимание на нуклеиновых кислотах. По сравнению с белками, значение которых в процессах жизнедеятельности было осознано исследователями еще в начале прошлого века, роль нуклеиновых кислот на ранних стадиях их изучения оставалась неясной. Однако сегодня к нуклеиновым кислотам приковано внимание биологов, химиков, физиков, медиков и математиков. В настоящее время нуклеиновые кислоты рассматриваются как природные вещества, которые по своей биологической значимости равны белкам. Однако если бы сегодня мы поставили целью выяснить, когда впервые в литературе появилось упоминание о нуклеиновых кислотах, то такой поиск привел бы нас к 1871 г., ибо именно в этом году молодой исследователь Ф. Мишер сообщил о выделении из ядер клеток нового вещества, имеющего кислые свойства.

Место обнаружения и кислотный характер нового вещества впоследствии нашли свое отражение в названии «нуклеиновая кислота» (nucleus — по латыни означает «ядро»). Первоначальные надежды исследователей на существование универсальной, единой для всех живых организмов нуклеиновой кислоты не оправдались. В дальнейшем было установлено, что в природе существует большое количество нуклеиновых кислот, но все они имеют общие черты в отношении их химического состава и строения.

Еще Ф. Мишер установил, что в нуклеиновые кислоты входит фосфор. Кроме того, в их составе были обнаружены азотистые основания (пурины и пиримидины), а также углеводы — рибоза и дезоксирибоза.

Нуклеиновые кислоты стали разделять на две группы: те нуклеиновые кислоты, в которые входит рибоза, стали обозначать как рибонуклеиновые кислоты (РНК), а те, в которые входит дезоксирибоза, стали обозначать как дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК).

После того как были определены молекулярные массы РНК и ДНК, перед исследователями предстали грандиозные цифры: молекулярная масса первоначально выделенных рибонуклеиновых кислот может достигать миллиона, а молекулярная масса дезоксирибонуклеиновых кислот измеряется величинами порядка 10 млн. и выше.

Поскольку гидролиз РНК и ДНК приводил к образованию

простых молекул (ортофосфорной кислоты, пуриновых и пиримидиновых оснований, а также рибозы или дезоксирибозы), то стало ясно, что и рибонуклеиновые, и дезоксирибонуклеиновые кислоты — это высокомолекулярные вещества полимерного строения.

Но в основе всякого полимера должен лежать какой-то мономер. Кроме того, эти простейшие структурные единицы должны быть связаны между собой. Что же является мономерной единицей? Каков тип связи между молекулярными единицами РНК и ДНК?

Дать ответы на эти вопросы было нелегко, и, вероятно, работа продвигалась бы вперед весьма медленно, если бы биологические исследования не показали, что нуклеиновые кислоты тесно связаны с процессом передачи наследственных признаков и с процессом биосинтеза белков во всех организмах.

Результаты, полученные в сфере биологических исследований, коренным образом изменили ситуацию в области химического изучения нуклеиновых кислот. Они резко ускорили химические исследования этих биополимеров. Если раньше эти работы проводили лишь отдельные энтузиасты, то теперь к ним оказались привлеченными большие коллективы ученых во многих лабораториях мира. Уже к середине 50-х годов нашего века химики смогли расшифровать структуру элементарной мономерной единицы нуклеиновых кислот (мононуклеотида) и выяснить тип связи между отдельными мононуклеотидами.

Излишне говорить, что при изучении строения нуклеиновых кислот был полностью использован тот богатейший опыт, который был накоплен химией в ходе изучения других классов биополимеров, в первую очередь белков. Здесь нет возможности прослеживать все перипетии исследований, а достаточно будет осветить основные конечные результаты.

По современным представлениям, мономерной единицей и рибонуклеиновых и дезоксирибонуклеиновых кислот является мононуклеотид, структура которого в общем виде представлена на рисунке 62.

Чтобы не перегружать формулу деталями, на рисунке не изображены атомы углерода, находящиеся в точках пересечения связей, а также не приведена конкретная структура оснований. Для нас важно сейчас другое. Формула показывает общий тип структуры мононуклеотида, который состоит из остатка углевода (рибозы или дезоксирибозы), несущего в положении 1 азотистое основание, а в положении 5 — остаток ортофосфорной кислоты. Если основания одинаковы, то рибонуклеотид отличается от дезоксирибонуклеотида лишь одним гидроксилом в положении 2.

При всем многообразии рибонуклеиновых и дезоксирибонуклеиновых кислот в их состав входят всего лишь четыре качественно различных азотистых основания (рис. 63). В рибонуклеи-

новые кислоты входят урацил (У), цитозин (Ц), аденин (А) и гуанин (Г); в дезоксирибонуклеиновые кислоты входят три последние основания и тимин (Т) (вместо урацила).

Таким образом, в рибонуклеиновых кислотах в качестве мономерных единиц могут выступать четыре мононуклеотида: урациловый, цитозиновый, адениновый и гуаниновый; для дезоксирибонуклеиновых кислот соответствующими мономерными единицами являются мононуклеотиды, цитозиновый, адениновый, гуаниновый и их тиминовый аналог, причем все дезоксирибонуклеотиды несут в положении 2 вместо гидроксила атом водорода.

Теперь обратимся к вопросу о типе связи между отдельными мононуклеотидами. В настоящее время установлено, что как в рибонуклеиновых кислотах, так и в дезоксирибонуклеиновых кислотах эта связь осуществляется через фосфорнокислотную группу одного нуклеотида и кислородный атом гидроксила в положении 3 другого нуклеотида (рис. 64)

Если отвлечься от того факта, что азотистое основание в полинуклеотидной цепи может быть различным (одним из четырех), то строение РНК или ДНК можно схематически изобразить так, как это сделано на рисунке 65.

Величину фактора полимеризации *n* легко оценить если учесть, что в среднем

Рис. 62. Структура мононуклеотида: для РНК R=OH, для ДНК R=H.

Рис. 63. Азотистые основания нуклеиновых кислот.

РНК

У Ц А Г

ДНК

Т Ц А Г

Рис. 64. Фрагменты РНК и ДНК.

молекулярная масса мононуклеотида составляет 330. Деля на эту величину молекулярные массы нуклеиновых кислот, получаем, что высокополимерные рибонуклеиновые кислоты могут включать около 3—5 тыс. мононуклеотидов, а высокомолекулярные дезоксирибонуклеиновые кислоты могут содержать 30 тыс. и более мононуклеотидных единиц. В последнем случае структурные данные (рис. 66) показывают, что в одной цепи ДНК должно содержаться половинное количество элементарных единиц.

Основание

R=OH (РНК);

R=H (ДНК).

Рис. 65. Полинуклеотид.

Таким образом, рибонуклеиновые и дезоксирибонуклеиновые кислоты представляют собой гигантские полимерные макромолекулы, в основе которых лежит фосфоуглеводная цепь с присоединенной к ней «бахромой» азотистых (пиримидиновых и пуриновых) оснований.

Но как расположены в пространстве эти макромолекулярные структуры? Наиболее полными данными по этому вопросу мы сегодня располагаем в отношении дезоксирибонуклеиновых ки-

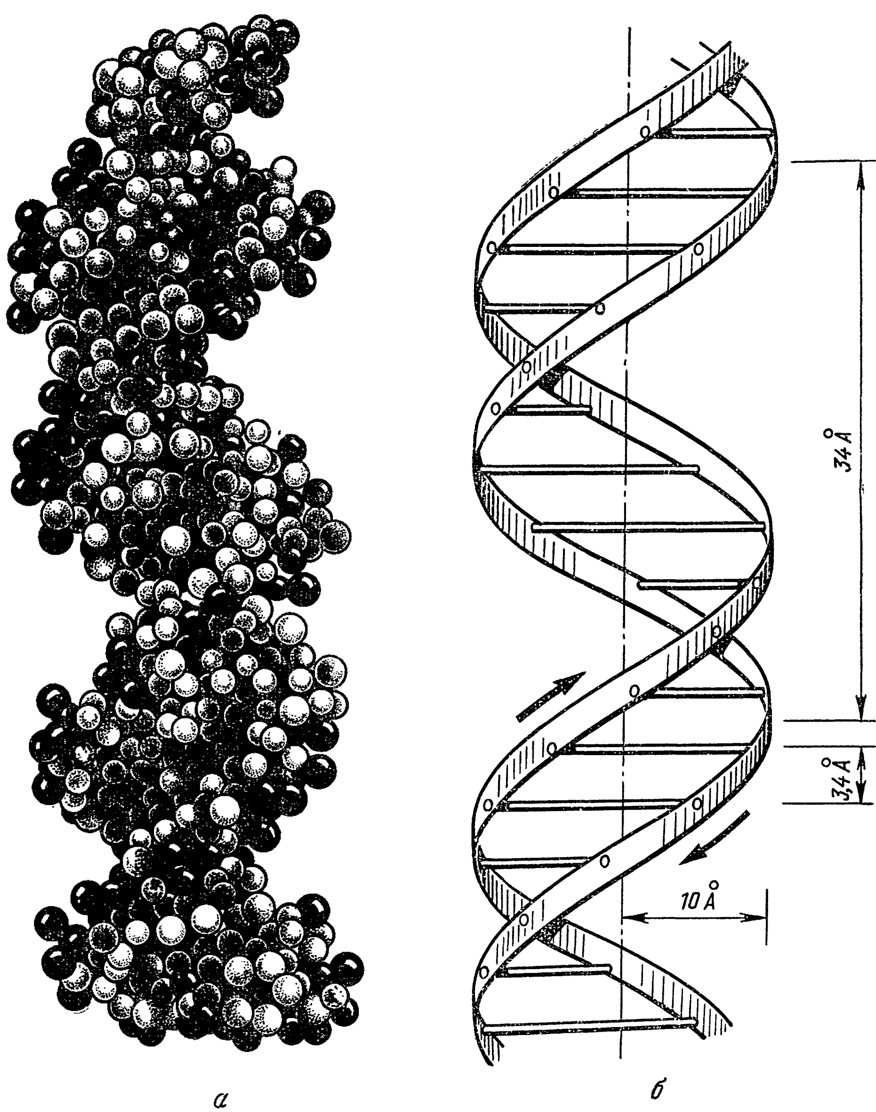


Рис. 66. Пространственная структура ДНК: *а* — молекулярная модель ДНК, *б* — схематическое изображение той же структуры.

слот, причем решающую роль в получении этих данных сыграл рентгеноструктурный анализ.

По имеющимся сведениям, макромолекулы дезоксирибонуклеиновых кислот представляют собой правую спираль, состоящую из двух цепей, закрученных вокруг общей оси. Пиримидиновые и пуриновые основания располагаются на внутренней стороне спирали, а фосфатные группы — на внешней. В каждой

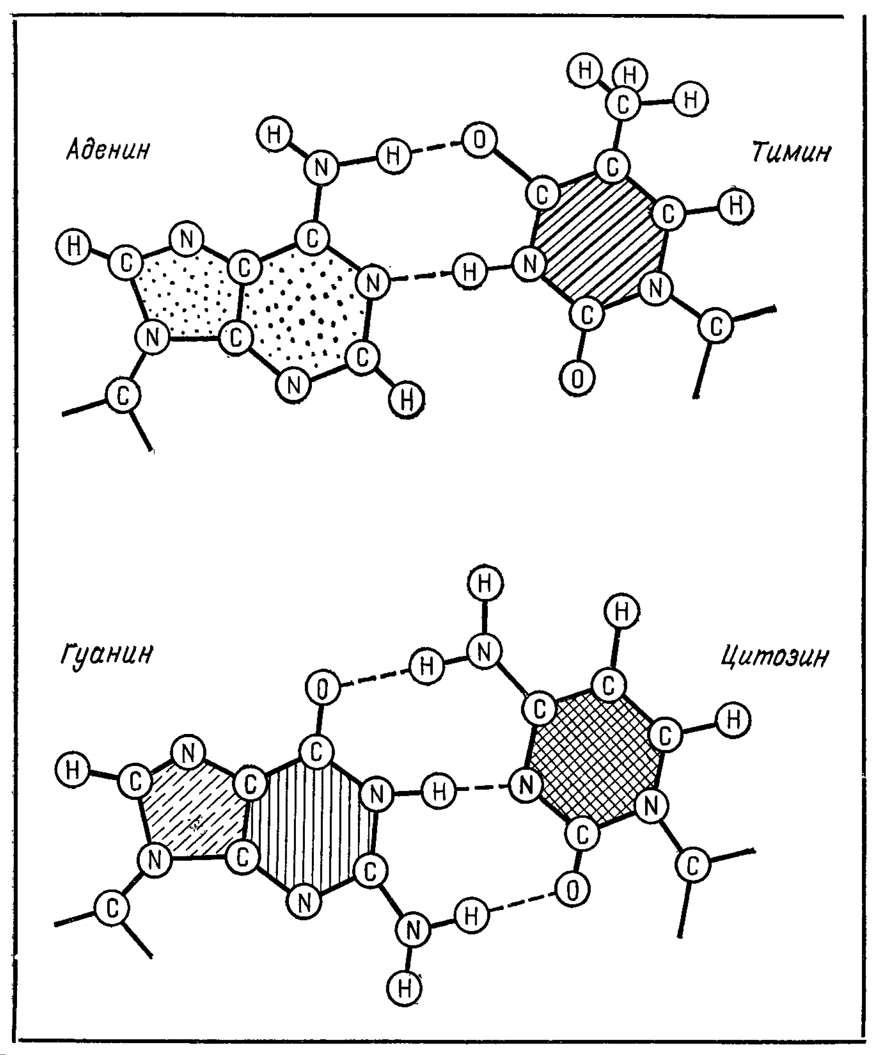


Рис. 67. Образование взаимодополнительных пар азотистых оснований за счет водородных связей в ДНК.

цепи мононуклеотиды следуют с интервалом 3,4 Å (в направлении длинной оси макромолекулы), и на один виток спирали приходится по 10 мононуклеотидов каждой цепи, т. е. шаг спирали равен 34 Å.

В этой пространственной форме обе цепи удерживаются вместе благодаря водородным связям, возникающим между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями, которые лежат в плоскости, перпендикулярной длинной оси молекулы. Весьма

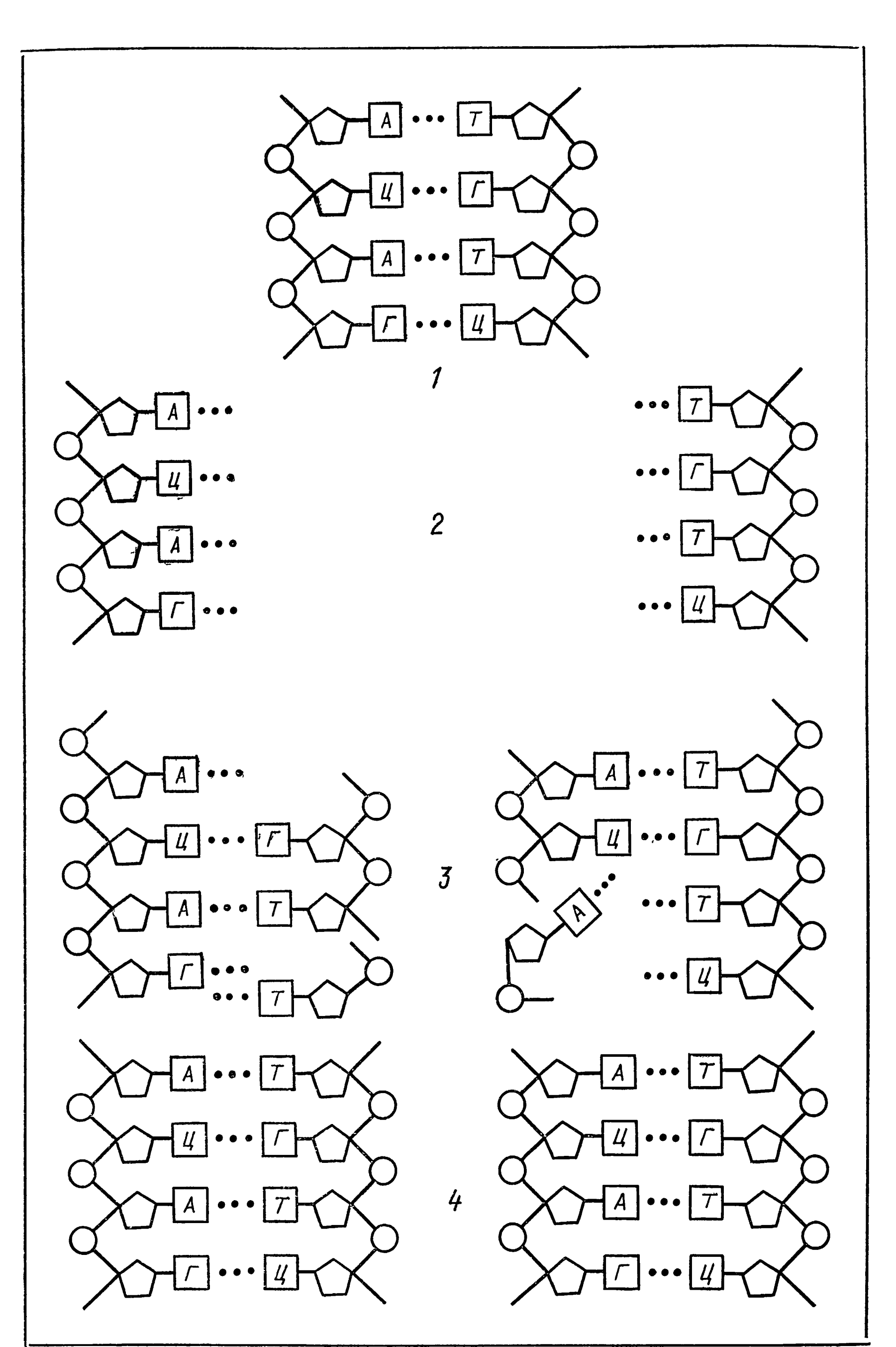


Рис. 68. Схема самоудвоения ДНК: *1* — исходное состояние; *2* — участки одиночных цепей; *3* — набор новых мононуклеотидов; *4* — конечное состояние. Фосфокислотные группы изображены кружками, остатки дезоксирибозы — пятиугольниками, азотистые основания — квадратами, водородные связи — пунктиром.

важно то обстоятельство, что образование водородных связей происходит не между любыми парами оснований, а лишь между их определенными комбинациями (рис. 67).

Благодаря этой особенности аденину в одной цепи всегда противостоит тимин в другой цепи, а против гуанина всегда располагается цитозин. Таким образом, специфическое соединение определенных пар азотистых оснований водородными связями обусловливает взаимодополнительный характер обеих цепей в двойной спирали ДНК.

Изложенные успехи в изучении структуры нуклеиновых кислот и прежде всего структуры дезоксирибонуклеиновых кислот привели к такой ситуации, при которой уже не биологические исследования стимулировали химическое изучение нуклеиновых кислот, а наоборот, результаты изучения структуры нуклеиновых кислот стимулировали работу биологов, в частности генетиков.

Такое взаимопроникновение различных научных дисциплин и их взаимная стимуляция весьма характерны для современной науки. Наглядным примером этого является изучение процесса самовоспроизведения ДНК.

На основе изложенных представлений о макромолекулярной двуспиральной структуре ДНК была сформулирована гипотеза, согласно которой в момент клеточного деления происходит разделение двух «нитей» двойной спирали, и тогда на каждой образовавшейся одиночной цепи дезоксирибонуклеиновой кислоты начинает строиться вторая дополнительная цепь за счет подходящих из окружающей среды мононуклеотидов. При этом новые мононуклеотиды «набираются» на одиночную цепь ДНК не беспорядочно, а по принципу образования взаимодополнительных пар (аденин — тимин, гуанин — цитозин), обусловленных возникновением водородных связей (рис. 68). В итоге из одной исходной двойной спирали получаются две новые двойные спирали, совершенно идентичные как между собой, так и с исходной структурой. Таким образом, из одной макромолекулы ДНК образуются две макромолекулы. Это и имеют в виду, когда говорят о самоудвоении или редупликации ДНК.

Изложенный механизм самовоспроизведения ДНК, сформулированный сначала теоретически (на основании накопленных структурно-химических данных), позже удалось доказать экспериментально, с помощью изотопной методики. Так химия возвращает свой долг биологии и одновременно обогащается сама.

Отталкиваясь от полученных результатов, исследователи пошли дальше и выдвинули гипотезу, согласно которой в макромолекуле дезоксирибонуклеиновой кислоты химически записана четырехбуквенным шифром вся сумма наследуемых признаков. Другими словами, ученые предположили, что дезоксирибонуклеиновые кислоты, структура которых определяется последовательностью чередования мононуклеотидов, отражают всю наследственность данного биологического вида. Экспериментальные ис-

следования подтвердили, что дезоксирибонуклеиновые кислоты являются материальными носителями всей наследственной информации данного биологического вида.

Рибонуклеиновые кислоты тесно связаны с процессами биосинтеза белков в клетке, и в настоящее время во многих лабораториях мира ведется напряженная работа по выяснению конкретных химических механизмов этих процессов. Темпы исследований столь стремительны, что уже сегодня мы располагаем определенными представлениями о химической стороне отдельных этапов биосинтеза белков.

Перед исследователями все полнее раскрываются также сложные, но поразительные в своей строгой согласованности взаимосвязи, объединяющие различные типы нуклеиновых кислот и белков. Эти результаты позволяют понять, каким образом четырехбуквенный шифр, заложенный в нуклеиновых кислотах, преобразуется в двадцатибуквенный шифр белков и как закономерности структуры дезоксирибонуклеиновых кислот передаются на рибонуклеиновые кислоты, а с них — на белки-ферменты и прочие структуры организма.

Излишне говорить, сколь заманчивы перспективы, открывающиеся здесь для биологии и естествознания в целом. Следует, однако, указать, что в химии нуклеиновых кислот требуют еще решения многие задачи, связанные с разработкой более эффективных методов выделения однородных препаратов этих биополимеров, их избирательного расщепления, установления их конкретной химической структуры, а также их полного синтеза. Для отдельных образцов нуклеиновых кислот эти задачи успешно решаются уже сегодня. Однако разработка общих и более эффективных методов еще впереди.

Решение указанных проблем в приложении к нуклеиновым кислотам позволило бы проводить их полный структурный анализ, устанавливать порядок чередования мононуклеотидов в полинуклеотидных цепях и выяснить самые интимные закономерности, управляющие процессами биосинтеза белков и процессами передачи наследственных характеристик.

В перспективе это позволило бы наладить сознательно контролируемый биосинтез белков, а также дало бы возможность, изменяя химическую структуру определенных категорий нуклеиновых кислот, изменять наследственность организмов. Например, превращать патогенные микроорганизмы и вирусы в непатогенные, получать более урожайные сорта растений и более продуктивные породы сельскохозяйственных животных, создавать организмы с совершенно новым типом наследственности, т. е. в конечном счете создавать новую живую природу, подобно тому как сегодня химики-синтетики создают новые вещества, никогда прежде не существовавшие в природе.

Не приходится закрывать глаза на то, что решение указанных проблем потребует преодоления огромных трудностей. Одна-

ко уже достигнутые успехи не оставляют здесь места для какого-либо пессимизма, и прогноз в этой области совершенно ясен: на основе комплексного использования всех достижений современной науки возникающие трудности будут преодолены, и ближайшее будущее принесет в изучении химических основ жизни такие успехи, которые революционизируют все естествознание и еще более укрепят власть человека над силами природы.

Ю. Б. Филиппович,
А. А. Грабецкий

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Биомасса Земли, составляющая, по подсчетам ученых, около 10^{13}—10^{14} *т*, постоянно, непрерывно обновляет свой состав, поглощая и выделяя огромные количества химических веществ.

Противоположные процессы, протекающие в живой природе, а именно синтез и распад органического вещества, тесно связаны между собой и носят название обмена веществ. Обмен веществ осуществляется одновременно с обменом энергии и, как стало ясно в последние годы, невозможен без потока информации. Единство этих процессов составляет наряду с определенной структурной организацией живой материи сущность жизни.

Химические реакции в живой природе совершаются с удивительной легкостью и огромной скоростью. Необыкновенно высокая скорость химических превращений у микробов, растений и животных обусловлена наличием в каждой их клетке веществ белковой природы, носящих название ферментов, или энзимов.

Существенное значение для жизнедеятельности имеют также коферменты (органические кофакторы ферментов), гормоны, витамины и антивитамины, микроэлементы, антибиотики микробов, фитонциды растений и телергоны животных, способные в сильнейшей степени ускорять (или замедлять) процессы обмена веществ. Поэтому ферменты и перечисленные выше вещества иногда объединяют общим названием «биологически активные вещества», хотя по своей химической природе они отличаются друг от друга. Так, ферменты, некоторые гормоны и антибиотики принадлежат к белкам, другие гормоны и антибиотики, а также все витамины, фитонциды и телергоны — это органические вещества небелковой природы, тогда как микроэлементы представлены в организме, как правило, ионами, входящими обычно в состав органических молекул, в том числе и ферментов.

ФЕРМЕНТЫ

Ферменты — биологические катализаторы, ускоряющие химические реакции в организме. Не найдено ни одного вида живых существ, которые бы не содержали ферментов. Ферменты встре-

чаются всюду, где только имеется жизнь. Даже после смерти организма в нем продолжаются в течение некоторого времени ферментативные процессы распада. Считают, что в каждой микробной, растительной или животной клетке содержится несколько сот различных ферментов.

Ферментативные процессы находят широкое применение. Людям давно известны некоторые ферментативные процессы: брожение хлебного теста, созревание сыра, сбраживание сахаров, квашение. В настоящее время ферментативным путем перерабатываются самые различные виды растительного и животного сырья. Важнейшие технологические процессы при производстве спирта, уксуса, пива, вина, чая, табака, кожи и многих других продуктов основаны на ферментативном катализе, или, как принято еще говорить, на ферментации.

Особое значение для развития учения о ферментах имело выяснение сущности спиртового брожения. Еще на заре развития химии было известно, что растворы сахара при стоянии вспениваются с выделением оксида углерода (IV) и образованием спирта. В осадке, получившемся по окончании брожения, были найдены круглые тельца, которые оказались живыми организмами. Ими-то и вырабатываются вещества, ускоряющие процесс брожения. Эти вещества были названы энзимами, что означает «нечто внутри дрожжей», или ферментами (от лат. «ферментум» — закваска).

Кроме спиртового брожения, известны многие другие виды брожения, в которых участвуют различные ферменты: молочнокислое (образуется молочная кислота), маслянокислое (образуется масляная кислота), ацетоново-бутиловое (образуются ацетон и бутиловый спирт) и т. п. Поэтому выяснение условий действия различных ферментов имеет большое практическое значение для ускорения и улучшения технологических процессов, лежащих в основе как перечисленных видов брожения, так и многих других производств, основанных на действии ферментов. Особую ценность приобретает сейчас использование в качестве живых источников ферментов специально выведенных для этого микроорганизмов. Получены разновидности последних, способные синтезировать в большом количестве аминокислоты (лизин, глутаминовую кислоту и др.), витамины (B_{12}), антибиотики (пенициллин и многие другие), стероидные гормоны (см. ниже), находящие самое широкое применение в животноводстве, пищевой промышленности и медицине.

Но будущее, конечно, принадлежит чистым ферментам, выделенным из тех или иных биологических объектов, что и освоено уже в ряде случаев.

Выделенные ферменты и вне организма способны в той же мере ускорять химические реакции, и их широкое применение в перспективе способно в корне преобразить современную нам химическую промышленность. Например, завод биохимических пре-

паратов в Олайне (Латвийская ССР) производит уже десятки наименований чистейших ферментов. А ученым Сибирского отделения Академии наук СССР удалось наладить производство так называемых твердых ферментов (закрепленных на целлюлозе или других носителях). Зарядив таким твердым ферментом стеклянную трубку (колонку) и пропуская через нее те вещества, реакцию между которыми ускоряет фермент, можно со 100-процентным выходом получить интересующий нас продукт. Это уже в миниатюре прообраз завода будущего.

СТРОЕНИЕ ФЕРМЕНТОВ

Все ферменты — белки. По строению они могут быть ферментами-протеинами (простыми белками) и ферментами-протеидами (сложными белками). В протеидах содержится группа небелковой природы. Если она прочно связана с белковой частью, то ее называют простетической группой; если же добавочная группа легко отделяется от белкового носителя и способна к самостоятельному существованию, то ее именуют коферментом (органическим кофактором фермента).

Белковая часть и добавочная группа фермента-протеида в отдельности не обладают заметной каталитической активностью. Только их комплекс проявляет ферментативные свойства. При этом белок резко повышает каталитическую активность добавочной группы, присущую ей в очень малой степени в свободном состоянии, тогда как добавочная группа стабилизирует белковую часть и делает ее менее уязвимой к денатурирующим агентам.

Таким образом, хотя каталитическая функция непосредственно осуществляется простетической группой, ее действие немыслимо без участия полипептидных фрагментов белковой части фермента.

Весьма примечательно, что большая группа биоактивных соединений, а именно коферменты и многие витамины, как раз и представляет собой добавочные группы ферментов-протеидов. Отсюда становится совершенно понятной их способность сильнейшим образом влиять на ферментативные реакции в организме.

Сложнее обстоит дело у ферментов-протеинов, не имеющих добавочной группы, осуществляющей непосредственный контакт с преобразуемым соединением. Работы последнего времени показали, что эту функцию выполняет часть белковой молекулы, получившая название активного центра. Превосходным примером фермента-протеина является рибонуклеаза, каталитически ускоряющая разрушение фосфодиэфирных мостиков в молекуле рибонуклеиновой кислоты.

Активный центр фермента-протеина представляет собой уникальное сочетание в какой-то части белковой молекулы определенных аминокислотных остатков. Наиболее часто в активных центрах ферментов-протеинов встречаются остатки серина, гис-

тидина, аспарагиновой кислоты, глютаминовой кислоты и тирозина. У ферментов же протеидов непременной составной частью активного центра является добавочная группа.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ФЕРМЕНТОВ

Механизм действия ферментов-протеидов и ферментов-протеинов, вероятно, однотипен, что вытекает из функционального сходства в их молекулах простетических групп и активных центров.

Современные представления об этом сложном механизме сводятся к признанию ведущей роли в нем фермент-субстратных комплексов. Субстратом в ферментологии называют химическое соединение, подвергающееся изменению в процессе ферментативного катализа. Между субстратом (или субстратами) и ферментом возникает на первой фазе ферментативного катализа соединение, где первый и второй связаны друг с другом ковалентной или иного типа связью. На второй фазе под воздействием фермента присоединенный к нему субстрат претерпевает преобразование, делающее его более доступным для осуществления соответствующей химической реакции. На третьей фазе происходит сама химическая реакция, и, наконец, образовавшиеся продукты реакции освобождаются из комплекса фермент-продукт (цветн. табл. XI).

Классическим примером ферментативного катализа описанного типа может служить реакция переаминирования, открытая нашими соотечественниками в 1937 г. Она ускоряется ферментом-протеидом, который носит название пиридоксаль-фермент. Его простетической группой является пиридоксаль-фосфат — продукт преобразования витамина B_6. Строение этого фермента можно представить следующей схемой:

```
              O
            //
          C
          |  \H
          |               OH
          C                |
        //  \              |
HO—C          C—CH2—O—P—O— белок
    |          ||          ||
    |          ||          O
H3C—C          ||CH3
      \\     /
        N
```

остаток витамина B_6 (пиридоксаля)
остаток фосфорной кислоты

пиридоксаль-фермент

Для удобства условимся обозначать пиридоксаль-фермент при помощи следующей структуры:

$$\begin{array}{l} O \\ \quad \searrow\!\!\!\searrow C\text{-фермент} \\ H \nearrow \end{array}$$

На первом этапе рассматриваемой ферментативной реакции добавочная группа (пиридоксаль) фермента взаимодействует с аминокислотой, вступающей на путь переаминирования. Реакция идет по аминогруппе кислоты и альдегидной группе остатка пиридоксаль-фосфата:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH-NH_2 \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} O \\ \quad \searrow\!\!\!\searrow C\text{-фермент} \\ H \nearrow \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH-N=CH\text{-фермент} \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

глутаминовая кислота — фермент-субстратный комплекс

На второй ступени катализа осуществляется преобразование субстрата, выражающееся в данном случае в таутомерной перегруппировке:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH-N=CH\text{-фермент} \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} COOH \\ | \\ C=N-CH_2\text{-фермент} \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

В результате последующего гидролиза высвобождается кетокислота и фермент в виде пиридоксаминофермента:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C=N-CH_2\text{-фермент} \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array} + HOH \rightleftarrows \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2N-CH_2\text{-фермент}$$

α-кетоглутаровая кислота

Далее между пиридоксаминоферментом и другой кетокислотой вновь возникает фермент-субстратный комплекс:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + H_2N\text{—}CH_2\text{-фермент} \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N\text{—}CH_2\text{-фермент} + H_2O \\ | \\ COOH \end{array}$$

пировиноградная кислота

Субстрат в нем снова подвергается преобразованию за счет таутомерного превращения:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N\text{—}CH_2\text{-фермент} \\ | \\ COOH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{—}N{=}CH\text{-фермент} \\ | \\ COOH \end{array}$$

Полученное соединение гидролизуется, и возникает новая аминокислота:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{—}N{=}CH\text{-фермент} + H_2O \\ | \\ COOH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{—}NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} O \\ \| \\ C\text{-фермент} \\ | \\ H \end{array}$$

аланин — пиридоксаль-фермент

Следовательно, в результате серии реакций, включающей в себя непременное образование фермент-субстратных комплексов, глутаминовая кислота переходит в α-кетоглутаровую, а пировиноградная — в аланин, что можно выразить следующим суммарным уравнением:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH\text{—}NH_2 \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} \xrightleftharpoons{\text{Пиридоксаль-фермент}} \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

В более сложных случаях фермент-субстратный комплекс включает в свой состав оба реагирующих вещества, занимающих строго определенные позиции на поверхности фермента, где они приобретают повышенную реакционную способность, взаимодействуют друг с другом и снимаются с фермента в виде продуктов реакции.

В становлении фермент-субстратных комплексов во многих случаях принимают участие ионы металлов, что делает понятными их сильное влияние на обмен веществ.

СВОЙСТВА ФЕРМЕНТОВ

Наряду с общими свойствами, присущими ферментам, как белковым телам, биокатализаторы обладают рядом особых качеств, вытекающих из их белковой природы. Эти качества отличают ферменты от катализаторов обычного типа. Сюда относятся: термолабильность, зависимость действия от концентрации водородных ионов в среде, специфичность и, наконец, подверженность влиянию активаторов и ингибиторов (замедлителей). Из них наиболее интересны и важны последние два.

Специфичность ферментов была открыта еще в прошлом столетии, когда было обнаружено, что очень близкие по структуре вещества — пространственные изомеры (α- и β-метилглюкозиды) расщепляются по эфирной связи двумя совершенно разными ферментами:

α-метилглюкозид *β-метилглюкозид*

α-Метилглюкозид гидролизуется по эфирной связи ферментом из солода. β-Метилглюкозид гидролизуется по эфирной связи ферментом из семян горького миндаля.

Таким образом было установлено, что ферменты способны различать химические соединения, отличающиеся друг от друга даже незначительными деталями строения, как, например, пространственное расположение метоксильного радикала и атома водорода при первом атоме углерода молекулы метилглюкозида. Характеризуя специфичность ферментов, говорят, что фермент подходит к субстрату, как ключ к замку. Несомненно, что специфичность ферментов объясняется в первую очередь совпадением пространственного строения субстрата и участка молекулы фермента. Только при наличии такого совпадения может образоваться фермент-субстратный комплекс, возникновение которого знаменует начало ферментативной реакции, а соответствующие преобразования субстрата в комплексе — ее дальнейшее осуществление.

Ферменты подвержены влиянию активаторов и ингибиторов. Первые повышают активность ферментов, усиливают их действие.

К их числу относятся ионы многих металлов и некоторые из анионов. Особенно часто в качестве активаторов ферментов выступают ионы магния, марганца, цинка, калия и кобальта и анионы хлора. В одних случаях ионы металла (например, магния, цинка и др.) входят в состав простетической группы фермента, в других — облегчают образование фермент-субстратного комплекса или же действуют иными путями. Наконец, как показано в работах последних лет, активирование фермента может происходить за счет присоединения по его аллостерическому центру соответствующих стимуляторов. Ингибиторы тормозят действие ферментов. Механизм ингибирующего действия разнообразен, но в большинстве случаев сводится к двум типам торможения: конкурентному и неконкурентному. При конкурентном торможении ингибитор, обладающий структурным сходством с субстратом, конкурирует с последним за фермент, в большей или меньшей степени снижает количество возникающего фермент-субстратного комплекса, так как часть фермента расходуется на образование комплекса фермент-ингибитор.

При неконкурентном торможении ингибитор взаимодействует с белковым носителем или простетической группой, следствием чего является уменьшение или потеря ферментом активности. Примерами неконкурентного торможения могут служить: блокирование действия ферментов тяжелыми металлами (ртуть, мышьяк, свинец и др. присоединяются по HS-группам полипептидной цепи), солями синильной кислоты, оксида углерода (II) и др. (присоединяются к железосодержащим простетическим группам).

В последние годы открыт еще один вариант неконкурентного ингибирования. Он состоит в присоединении ингибитора к участку фермента, удаленному от активного центра. Однако при этом изменяется пространственное строение последнего, а сам ингибитор по строению совершенно не похож на субстрат. Такой вид ингибирования называют поэтому аллостерическим (цветн. табл. XI).

ИЗОЭНЗИМЫ

В течение последнего десятилетия в ферментологии разработано очень интересное и перспективное направление. Речь идет об изозимах (или изоэнзимах, т. е. изомерах ферментов).

Дело в том, что молекулярные массы белков-ферментов колеблются в очень широких пределах, от нескольких десятков тысяч до миллионов. Так как молекула любого белка, имеющая молекулярную массу выше 50—60 тыс., построена из субъединиц, то и все ферменты, обладающие высокой молекулярной массой (а их большинство), построены из субъединиц.

Обнаружено, что белковые субъединицы в молекулах такого фермента всегда бывают двух типов, причем каждая из них синтезируется при посредстве своей матрицы. Это явление хорошо

изучено у фермента, ускоряющего в мышцах превращение молочной кислоты в пировиноградную и обратно:

$$\underset{\text{молочная кислота}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH} \rightleftarrows \underset{\text{пировиноградная кислота}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}COOH}$$

Так как окисление молочной кислоты («ацидум лактикум») сопровождается отнятием атомов водорода, этот фермент называют лактатдегидрогеназой. Название этого фермента, как и многих других, складывается из наименования субстрата, на который он действует, и окончания *аза;* в данном случае название фермента включает и наименование ускоряемого им процесса — дегидрирования.

Молекула лактатдегидрогеназы имеет молекулярную массу 140 000 и составлена из четырех субъединиц с молекулярной массой 35 000 каждая. Субъединицы эти условно обозначают буквами Н и М, от слов heart — сердце и muscle — мышца, так как из сердца и скелетных мышц были выделены I и V типы изозимов лактатдегидрогеназы. Из двух типов субъединиц (Н и М) можно построить пять изомеров лактатдегидрогеназы. Они таковы: I — НННН, II — НННМ, III — ННММ, IV — НМММ, V — ММММ.

Изозимы отличаются друг от друга по степени ферментативной активности, некоторым физическим свойствам, содержанию аминокислот, локализации в органах и тканях и т. п. В зависимости от возраста, физиологического состояния и других причин в организме устанавливается то или иное соотношение изозимов, которому соответствует определенный уровень активности фермента в целом. Изменение соотношения изозимов во всем организме или отдельных его тканях и органах представляет, таким образом, один из способов регуляции действия ферментов. Более того, сейчас ясно, что заболевание организма изменяет соотношение изозимов в тканях, что может быть использовано в медицине для ранней диагностики болезней. В частности, учитывая изменение соотношения в крови изозимов лактатдегидрогеназы, врачи могут сейчас прогнозировать инфаркт миокарда, заболевание печени и т. п. Так, казалось бы, очень далекие от практики вопросы структуры ферментов находят свое использование в медицине, сельском хозяйстве, химической промышленности и т. п.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

В состав организмов растений и животных входит большое число химических элементов, образующих все многообразие соединений. При анализе тканей, органов и физиологических жидкостей организмов обнаружено свыше 60 химических элементов из

общего числа 89 элементов, выделенных из природного сырья. К числу постоянно встречающихся элементов принадлежит: углерод, азот, водород, кислород, сера, фосфор, калий, кальций, магний, цинк, железо, марганец, медь и кобальт. Иногда встречаются молибден, бор, ванадий, натрий, иод, хлор и некоторые другие.

Некоторые элементы встречаются в живых организмах более или менее случайно, под влиянием тех или иных временных условий, и не играют существенной роли в процессах их жизнедеятельности.

По количественному содержанию в организме элементы подразделяют на три категории: макроэлементы — содержание их превосходит 0,001%; микроэлементы — с содержанием от 0,001 до 0,000001% (к ним относятся марганец, цинк, медь, бор, молибден, кобальт и др.) и ультраэлементы — с содержанием 0,000001% и меньше (к последней категории принадлежат: ртуть, золото, уран, радий и др.).

В блестящих трудах академика В. И. Вернадского (1922) была показана теснейшая связь состава организмов с составом земной коры. Им было установлено, что элементарный состав организма находится в определенной, весьма сложной зависимости от химического состава земной поверхности и морской воды и что история многих химических элементов на Земле обусловлена жизнедеятельностью организмов. В самом деле, в состав организмов не входят какие-либо химические элементы, которые бы не встречались в живой природе. Это обстоятельство служит косвенным подтверждением материалистического взгляда на возникновение жизни из неживой природы. Однако, относительное содержание различных элементов в организмах и окружающей среде может в значительной степени отличаться. Например, в морской воде процентное содержание хлора выше, чем в телах морских организмов. С другой стороны, многие химические элементы (железо, германий, сера, иод и др.), относительное содержание которых в морской воде мало, концентрируются в организмах морских растений и животных. В некоторых организмах, например, содержание кремния доходит до 20%; отложения тел этих организмов на дне моря образуют большие толщи.

В организме животных микроэлементы концентрируются в определенных органах, например, иод — в щитовидной железе, никель — в поджелудочной железе, молибден — в белом веществе мозга, барий — в сетчатке глаза, кадмий — в почках, хром — в гипофизе.

Огромную роль в развитии представлений об обмене неорганических веществ сыграли работы К. А. Тимирязева. Его исследование о значении цинка в питании растений (1872) было одной из первых работ, положивших начало учению о микроэлементах.

Наиболее фундаментальный механизм участия микроэлементов в процессах жизнедеятельности связан прежде всего с их способностью соединяться с высокомолекулярными веществами —

белками и нуклеиновыми кислотами. В результате этого взаимодействия ионы металла наряду с другими факторами поддерживают определенную пространственную конфигурацию биополимеров, что оказывает влияние на их биологическую активность. Так, например, ионы цинка, никеля, марганца и хрома принимают участие в формировании спиральной структуры нуклеиновых кислот, а ионы цинка — в обеспечении четвертичной структуры гормона белковой природы — инсулина. Ряд микроэлементов входит в состав низкомолекулярных, но биологически важных соединений; так, например, иод содержится в гормоне щитовидной железы — тироксине, а кобальт — в одном из витаминов (B_{12}).

Другой важнейшей точкой приложения действия микроэлементов в живой природе является ферментативный катализ. Так, ионы марганца, цинка, кобальта и никеля повышают активность ферментов, участвующих в деструкции и синтезе белков, нуклеиновых кислот, углеводов и липидов. Ионы кобальта имеют большое значение в биосинтезе аминокислоты метионина, а ионы марганца — в реакциях обмена аминокислот.

Не удивительно поэтому, что практическое применение микроэлементов в растениеводстве и животноводстве дает большой экономический эффект.

ВИТАМИНЫ

В 1880 г. Н. И. Лунин проделал опыты по кормлению мышей. Одних мышей он кормил молоком, а других — искусственной смесью тех питательных веществ, которые в то время были открыты в молоке. Первые (подопытные) мыши оставались здоровыми, а вторые заболевали и погибали. На основании проведенных опытов Н. И. Лунин доказал, что природная пища и искусственная смесь не одно и то же. Он высказал смелое предположение, что в молоке содержатся малые количества еще каких-то веществ, которые необходимы для жизни животных.

Интересные наблюдения помогли установить связь между недостаточностью элементов питания и заболеванием бери-бери. Это заболевание стало очень распространенным в странах, где главным продуктом питания населения был полированный рис (лишенный кожуры). Болезнь причиняла людям тяжелые страдания и нередко приводила к смерти. Голландский врач Эйкман, работавший над выяснением причин заболевания, кормил подопытных кур остатками пищи, состоявшей из вареного риса. Через некоторое время куры заболевали, причем их болезнь напоминала бери-бери. Куры выздоравливали, когда их стали кормить рисовыми отрубями. Эйкман предположил, что в рисовых отрубях содержится какое-то целебное вещество, излечивающее от бери-бери.

Прошло около 10 лет, и в 1911 г. К. Функ выделил из рисовых

отрубей кристаллическое вещество. Даже очень небольшое количество этого препарата излечивало больного от бери-бери. К. Функ назвал его витамином, поскольку оно относилось к классу аминов и обусловливало важные жизненные функции организма. К. Функ пришел к выводу, что бери-бери — болезнь, вызванная отсутствием витамина, или авитаминоз. До него пытались объяснить причину возникновения этой болезни действием ядовитых веществ, содержащихся в рисе.

Дальнейшими исследованиями было установлено, что и некоторые другие болезни являются также следствием отсутствия или недостатка витаминов.

С развитием дальнего мореплавания экипажи судов были длительное время лишены свежих овощей и фруктов и вынуждены были питаться главным образом солониной и сухарями. Среди моряков часто наблюдались вспышки цинги. Цинга приводила к выпадению зубов и ряду других тяжелых последствий и нередко заканчивалась смертью. Эту болезнь приписывали сырости, холоду, инфекции. После исследования К. Функа ученым удалось доказать, что это заболевание также является следствием отсутствия какого-то витамина.

Чем же объясняются различные авитаминозы? Оказалось, что недостаток витамина в пище нарушает нормальную жизнедеятельность любого организма (не только животного, но и растительного). Большинство витаминов в составе более сложных соединений (ферментов) выполняет каталитические функции. При отсутствии или недостатке витамина в организме задерживается течение тех реакций, которые данный фермент ускоряет. Это приводит к расстройству жизнедеятельности всего организма, так как отдельные процессы в нем взаимосвязаны.

Витамины непрерывно расходуются при жизнедеятельности организма, особенно интенсивно при работе, а также при некоторых заболеваниях. Поэтому запасы витаминов в организме необходимо ежедневно пополнять. Потребность человека во всех необходимых ему витаминах составляет всего в сутки около 200 *мг*, т. е. ничтожную долю от массы всех основных питательных веществ.

В Советском Союзе создана целая отрасль промышленности, которая полностью обеспечивает население всеми необходимыми витаминами. Их выделяют из растений, а также получают синтетическим путем.

Наличие достаточного количества витаминов в кормах способствует увеличению производительности животноводства. Поэтому селекционерами выводятся сорта растений, обладающие повышенной способностью к накоплению витаминов (А, С и др.).

Под названием витаминов объединяются самые различные по составу и строению органические вещества. Кроме углерода, водорода и кислорода, в состав некоторых витаминов входят азот, сера и хлор. В молекулах витаминов содержатся различные

функциональные группы: спиртовая, карбоксильная, аминная и, кроме того, двойные связи. Это указывает на высокую реакционную способность витаминов. Далеко не все витамины относятся к классу аминов. Тем не менее термин «витамины» стал общепринятым, хотя и утратил первоначальный смысл. В настоящее время известно свыше 30 витаминов, а по мнению некоторых витаминологов, даже 50. Однако наибольшее значение для практики (медицина, животноводство) имеет из них не более 20.

Для большинства витаминов установлено химическое строение и выяснена их биологическая роль. Многие витамины синтезированы.

Открытие и установление химической природы витамина А служит ярким примером плодотворного сотрудничества физиологов и химиков. В растительном и животном мире широко распространен ненасыщенный углеводород — каротин ($C_{40}H_{56}$), обусловливающий окраску моркови, томатов, яичного желтка, коровьего масла. Окраска этих и многих других продуктов тем интенсивнее, чем больше в них содержится каротина. Опыты над кормлением животных показали, что чем больше в продуктах питания каротина, тем быстрее исчезают болезненные признаки, появляющиеся обычно при отсутствии витамина А. Эти наблюдения послужили руководящей идеей для установления связи между каротином и витамином А. Каротин в печени превращается в витамин А:

$$\underset{\text{каротин}}{C_{40}H_{56}} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{витамин А}}{2C_{20}H_{29}OH}$$

Таким образом, из одной молекулы каротина образуются две молекулы витамина А. Сам каротин не является витамином и называется поэтому провитамином. Этот витамин принадлежит к классу ненасыщенных спиртов и имеет вид светло-желтых кристаллов.

При недостатке витамина А появляется «куриная слепота»: человек теряет способность различать что-либо в сумерках. Интересно, что еще древним народам было известно, что питание печенью излечивает человека от этой болезни. В настоящее время установлено, почему это происходит: витамин А соединяется с белком и образует пигмент сетчатки глаза — зрительный пурпур. Этот пигмент обладает светочувствительностью и повышает остроту зрения при слабом освещении. Витамин А называют также витамином роста: он стимулирует образование клеток в организме.

Витамины группы В часто встречаются в одних и тех же продуктах (главным образом зерновых), и по этой причине исследователи долгое время не могли установить, какому из них соответствует та или иная физиологическая роль. Только после того как их выделили в чистом виде, установили формулы

строения, синтезировали и испытали физиологическое действие на животных, был выяснен этот сложный вопрос; на это потребовалось около 40 лет.

Один из витаминов группы В (всего их 15, а некоторые авторы насчитывают еще больше) был выделен из рисовых отрубей в 1911 г. В настоящее время его обозначают как витамин B_1. Установить формулу строения и синтезировать его удалось усилиями многих химиков только в 1937 г. Он представляет собой белый кристаллический порошок с характерным слабым запахом и, подобно другим солям аминов, хорошо растворяется в воде.

Витамин B_1 необходим для окисления пировиноградной кислоты, которое осуществляется в организме при участии особого фермента, активной группой которого является витамин B_1. При его отсутствии накапливается пировиноградная кислота — продукт распада углеводов. Эта кислота поражает нервную систему, что ярко проявляется в виде симптомов болезни бери-бери.

Другой витамин группы В — витамин B_2, содержащийся в больших количествах в молочных продуктах и яйцах, входит в состав «дыхательного фермента» и играет также важную роль при окислительно-восстановительных процессах в животном организме.

Недавно был открыт витамин B_{12}, в состав которого входит 4,6% кобальта, получивший благодаря этому название кобаламина. Этот витамин играет очень важную роль в процессе кроветворения, протекающего непрерывно в костном мозгу. Витамин B_{12} успешно применяется теперь для лечения опасного заболевания — злокачественного малокровия, при котором происходит постепенное уменьшение содержания гемоглобина в крови.

Витамин С, или противоцинготный витамин, носит также название аскорбиновой кислоты (от слова «скорбут», что означает цинга). Это бесцветные пластинчатые кристаллы кислого вкуса, растворимые в воде. Витамин С легко окисляется и восстанавливается, благодаря чему он является активнейшим участником окислительно-восстановительных систем организма и обеспечивает, следовательно, протекание жизненно важных процессов в тканях.

Пища, содержащая достаточное количество свежих овощей и фруктов, служит хорошим источником витамина С. В отдельных случаях рекомендуется применять чистую аскорбиновую кислоту, которую выделяют из растений (ягоды шиповника, кожура грецких орехов, хвоя) или получают синтетически.

Опытами над животными установлено, что лимонный сок в качестве противоцинготного средства действует эффективнее, чем чистая аскорбиновая кислота. Исходя из этого было сделано предположение, что в лимонном соке, кроме аскорбиновой кислоты, содержится еще и другой витамин, что и подтверди-

лось опытами. Выделенный витамин (его обозначают буквой Р) в сочетании с аскорбиновой кислотой успешно излечивал цингу. Витамин Р оказывает к тому же специфическое действие: он уменьшает проницаемость стенок капиллярных кровеносных сосудов.

Витамин D получил название противорахитного вещества. Он содержится в рыбных и молочных продуктах. Витамин D принадлежит к производным стеролов — многочисленной группы полициклических спиртов, широко распространенных в растительном и животном мире. Кроме витамина D, к производным стеролов относятся половые и некоторые другие гормоны, желчные кислоты и другие природные соединения (цветн. табл. XII).

Выше рассмотрены только некоторые витамины. Их известно намного больше. Они весьма разнообразны по химическому составу и по физическому состоянию. Но всех их объединяет одно общее — их каталитическая роль в составе ферментов в реакциях обмена белков, жиров, углеводов и нуклеиновых кислот.

ГОРМОНЫ

Удивительная согласованность в работе отдельных органов связана с деятельностью гормонов. Поступающие в кровь или тканевую жидкость из желез внутренней секреции или специализированных групп клеток гормоны оказывают возбуждающее или тормозящее действие на обмен веществ. При ненормальной деятельности желез внутренней секреции в организме нарушаются многие физиологические функции.

На участие гормонов в регуляции функций организма впервые указал В. Я. Данилевский в 1899 г.

В настоящее время наука выяснила значение для организма различных желез внутренней секреции и указала пути лечения заболеваний, связанных с нарушением их функций. В ряде случаев введение в организм вытяжек из тех или иных желез приводит к излечению тяжелых заболеваний животных и человека, связанных с отсутствием в организме необходимого количества гормона.

Гормоны применяются также для повышения продуктивности сельскохозяйственных животных, так как сильно стимулируют их рост и развитие.

В последнее время удалось выделить из различных желез гормоны в чистом виде. Например, получен кристаллический инсулин — гормон белковой природы, регулирующий процесс обмена углеводов — основного источника энергии в организме человека. Многие гормоны получены синтетическим путем (адреналин, тироксин, а также целый ряд гормонов — производных стеролов).

В растениях также образуются гормоны, вырабатываемые

специализированными клетками. В частности, к растительным гормонам относят ауксины, т. е. вещества, стимулирующие рост растений. Интересная особенность ауксинов состоит в том, что в очень слабых концентрациях они вызывают усиление роста растительных клеток, разрастание тканей и органов высших растений, а в более высоких концентрациях действуют на растение угнетающе. Некоторые из ауксинов выделены из растений и получены в кристаллическом виде. Наиболее распространенным представителем их является гетероауксин. Это вещество оказалось карбоновой кислотой довольно простого строения. Ее синтезировали лет за десять до того, как она была открыта в растениях в качестве одного из стимуляторов роста.

Применение ауксинов в растениеводстве основано на их способности усиливать рост обогащенных ими растений. Такое же действие на растение оказывают некоторые синтетически приготовленные органические вещества, например α-нафтилуксусная кислота и 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота. Эти вещества, в отличие от ауксинов, образующихся в самом растении, предложено называть парааукснами. Действие их на растения состоит в том, что они восполняют недостаток естественных ростовых веществ в тех или иных органах и тканях и стимулируют их рост.

Физиологическая активность ауксинов зависит от химического строения. Применение ауксинов в растениеводстве при обязательном сочетании с другими агротехническими мероприятиями (селекция, обработка почвы, искусственные удобрения и т. д.) способствует повышению урожайности.

Что касается гормонов животных, то они еще более разнообразны, чем растительные гормоны. Если кормить головастиков щитовидной железой, они скорее, чем обычно, превращаются в лягушек. Но эти лягушки остаются карликовыми. Такое сильное физиологическое действие на превращение головастиков и рост лягушек оказывает гормон, содержащийся в щитовидной железе. Извлечь его в чистом виде и изучить химическую природу было делом нелегким. Полученное вещество назвали тироксином, поскольку оно по своей структуре имеет нечто общее с давно известной аминокислотой — тирозином.

Адреналин — один из гормонов надпочечников — детально изучен и получен синтетическим путем. Он оказывает сильное физиологическое действие на организм, в частности повышает давление крови в сосудах.

Особенно велико его значение при обмене углеводов в организме.

Если голодавшему животному ввести некоторое количество адреналина, то в крови резко увеличивается количество глюкозы и усиливается выделение ее с мочой. Одновременно в печени происходит превращение гликогена (животного крахмала) в глюкозу.

При введении больному диабетом инсулина — гормона, вырабатываемого островками Лангерганса поджелудочной железы,— в крови уменьшается количество глюкозы и прекращается выделение ее с мочой. В печени же глюкоза превращается в гликоген.

На этом свойстве инсулина основано лечение больных диабетом («сахарной болезнью»). При диабете сахар накапливается в крови, что служит признаком болезни. Инъекция инсулина устраняет диабет, ранее считавшийся неизлечимой болезнью.

Половые гормоны высших животных и человека оказывают большое влияние на развитие организма, на его рост, появление вторичных половых признаков, на нервную систему.

Установление формул строения половых гормонов также явилось результатом сотрудничества химиков и физиологов. Впервые половые гормоны были выделены из мочи животных, где они содержатся в весьма незначительных количествах. Было установлено, что половые гормоны относятся к производным стеролов, о которых упоминалось выше. В качестве исходного вещества для их синтеза в организме служит холестерол — он находится в каждой живой клетке, много его содержится в желтке куриного яйца, в мозге. Большим успехом биохимии явился синтез половых гормонов, которые в организме не встречаются. Они обладают нередко значительно большей физиологической активностью, чем естественные.

Особенно большую роль в организме человека играет гипофиз, или мозговой придаток. Масса его лишь 0,5 *г*, он образует около двадцати пяти гормонов белковой природы. Некоторые из них получены в чистом виде. Среди гормонов гипофиза есть и такие, которые воздействуют на работу других желез, например надпочечников, щитовидной железы. Один из гормонов гипофиза — гормон роста — регулирует рост организма.

Ученые выяснили, что биологическая активность гормонов связана с их влиянием на фундаментальные процессы в организме: синтез РНК на ДНК в качестве матрицы, проницаемость биологических мембран, процессы сопряжения окисления органических соединений с запасанием выделившейся энергии в специальных, так называемых макроэргических соединениях и т. п. Влияя на биосинтез различных РНК, которые, в свою очередь, служат матрицами для сборки белков-ферментов, гормоны управляют целыми группами обменных процессов. Таким образом, гормоны выступают в организме как организаторы процессов обмена веществ и регуляторы их соподчинений. Естественно, что роль их в процессе жизнедеятельности организма необыкновенно велика.

В. В. Коршак,
А. Н. Шамин

ОСНОВНЫЕ ПУТИ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В СССР

Развитие органической химии в СССР, неразрывно связанное с общими успехами химии, определялось прежде всего требованиями развития производительных сил страны. Отечественная органическая химия опиралась на давно сложившиеся славные традиции, берущие свое начало от работ замечательных русских химиков-органиков XIX и начала XX в.: А. А. Воскресенского, Н. Н. Зинина, А. М. Бутлерова, А. М. Зайцева, Ф. М. Флавицкого, В. В. Марковникова, А. П. Бородина, Е. Е. Вагнера, Г. Г. Густавсона, Н. А. Меншуткина, М. И. Коновалова, И. Л. Кондакова, М. Г. Кучерова, С. Н. Реформатского и др. До революции началась научная деятельность Н. Д. Зелинского, А. Е. Фаворского, А. Е. Чичибабина, Л. А. Чугаева, В. Н. Ипатьева, С. В. Лебедева, П. П. Шорыгина, Н. М. Кижнера, Н. Я. Демьянова, С. С. Наметкина, А. Е. Арбузова, А. Е. Порай-Кошица, М. А. Ильинского, А. П. Орехова. Эти химики подготовили плеяду выдающихся ученых, создавших школы советской органической химии, которые заняли достойное место в мировой науке. Одна из замечательных традиций русских ученых, воспринятая советскими химиками,— стремление сочетать свою творческую научную мысль с потребностью своим трудом, своими знаниями и научными достижениями служить на благо своему народу.

«Наш народ по праву гордится тем, что первая в мире социалистическая держава выдвинула выдающихся ученых, которые внесли огромный вклад в научно-технический прогресс человечества и составляют славу отечественной и мировой науки»,— сказано в Тезисах ЦК КПСС «50 лет Великой Октябрьской социалистической революции».

Советская наука, и в том числе химия, всегда пользовалась самой широкой поддержкой со стороны партии и государства. Сразу же после Октябрьской революции, в самые тяжелые годы (1918—1920), по предложению В. И. Ленина химической науке и промышленности была оказана громадная по тем временам помощь. Впервые в государственном масштабе была проведена организационная работа по созданию научно-исследовательских центров — лабораторий и институтов, сыгравших в дальнейшем решающую роль в развитии советской химической науки и промышленности. Одновременно прилагались исключительно большие усилия по сохранению и подготовке научных кадров.

В 1918 г. была организована Центральная химическая лаборатория ВСНХ РСФСР, преобразованная затем в Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова. Вслед за Институтом им. Л. Я. Карпова были созданы многочисленные научно-исследовательские учреждения, среди которых были и институты, за-

нимающиеся проблемами органической химии. Начали работать Научно-исследовательский институт полупродуктов и красителей, Грозненский научно-исследовательский нефтяной институт, Научно-исследовательский химико-фармацевтический институт, Институт пластмасс, Научно-исследовательский институт резиновой промышленности, Углехимический институт, Институт гидролизной промышленности, Научно-исследовательский институт лаков и красок и др.

В 30-х годах в системе Академии наук СССР были организованы Институт органической химии, Институт химии горючих ископаемых и другие научно-исследовательские учреждения.

Кроме этих институтов, которые сыграли важную роль в становлении и развитии отечественной органической химии, центрами важнейших исследований были кафедры органической химии университетов и учебных институтов, лаборатории и институты академий наук союзных республик.

В первые послереволюционные годы молодой Советской республике пришлось решать проблему жидкого топлива. В 20-е годы промышленное значение имели только результаты исследований по химии углеводородов, связанные с переработкой нефти, и химии ароматических соединений (промышленность красителей). Значение же исследований в других областях органической химии для промышленного производства было весьма значительно. В дальнейшем, в годы пятилеток, кроме химии углеводородов, начинают интенсивно развиваться и другие направления органической химии, многие из которых были новыми не только для советской, но и для мировой науки.

Нужды фармацевтической промышленности, поиски новых источников сырья и заменителей дефицитных материалов, попытки получить новые материалы на основе дешевого химического сырья значительно повлияли на развитие химии гетероциклических и ароматических соединений, стимулировали зарождение ряда разделов химии полимеров и мономеров. К этому же времени относятся первые успехи химии природных соединений.

Годы войны и восстановления народного хозяйства совпали с новым этапом в развитии органической химии, связанным прежде всего с перевооружением отечественной химической промышленности. Интенсивно развивается химия элементоорганических соединений, в том числе соединений переходных металлов, фосфорорганических и особенно кремний- и фторорганических соединений. Выдающихся успехов достигла химия высокомолекулярных соединений, которая позволила создать могучую промышленность полимеров, основанную на разнообразнейших принципах получения различных полимерных материалов, отличающихся широким спектром физико-химических и технологических свойств.

В настоящее время промышленность органической химии в первую очередь включает нефтехимические процессы — получе-

ние мономеров, полимеров, топлив, смазочных масел, растворителей, спиртов, альдегидов, органических кислот, флотореагентов и т. д., а также процессы, связанные с переработкой коксохимического сырья и ацетилена. Однако наряду с многотоннажными производствами все больший удельный вес приобретают продукты малой химии, в получении которых преобладающее значение имеет тонкий органический синтез. Современная химическая промышленность производит новые лекарственные вещества и полупродукты их синтеза, красители, фотохимикалии, дезинфекционные средства, витамины, гормоны, гербициды и другие биологически-активные соединения.

Исключительное значение приобретает производство различных вспомогательных веществ химической промышленности — катализаторов, стабилизаторов, пластификаторов. Эти вещества играют ведущую роль в развитии органической химии и незаменимы сейчас для лабораторной практики.

На современном этапе все резче сокращается время от завершения теоретических исследований до их непосредственного применения в практике.

Дальнейшее развитие чисто теоретических проблем строения и реакционной способности веществ, кинетики реакций и механизма каталитических процессов сулит теперь гораздо больше близких и даже непосредственных экономических эффектов, чем это можно было ожидать ранее.

Кроме того, теоретические исследования позволяют видеть в перспективе дальнейшую эволюцию всей системы современных наук, а также закладывают основы для непредвиденных пока научных открытий.

В Советском Союзе разрабатываются в настоящее время все наиболее важные направления современной органической химии.

Первые успехи отечественной органической химии связаны с развитием химии углеводородов. Уже в 1918 г. в связи с потребностью страны в жидком топливе советские химики обратились к разработке проблемы крекинга; в последующие годы в центре внимания находилась и проблема анализа нефтей.

Параллельно с исследованиями пирогенетического разложения нефти и мазута и взаимопревращений различных углеводородов, которые проводили в то время Н. Д. Зелинский и его сотрудники, разрабатывались многочисленные методы синтеза разнообразных углеводородов, так как изучение нефтей немыслимо без получения таких эталонных углеводородов.

В 40-х годах работы по синтезу и взаимным превращениям углеводородов переросли свое первоначальное прикладное значение и стали важным объектом теоретических исследований. Они послужили основанием для многочисленных работ, начиная от каталитического органического синтеза и кончая некоторыми направлениями элементоорганической химии.

Эти исследования были связаны также с промышленным про-

изводством ценнейших ароматических углеводородов, а также бутадиена, изопрена, стирола и других мономеров на основе природного сырья.

Многочисленные исследования процессов взаимных превращений углеводородов, бывшие основным направлением работ советских исследователей в этой области химии, привели к созданию новой отрасли химии — каталитического органического синтеза,— над развитием которой работают сейчас большие коллективы советских ученых. Эти исследования, начатые Н. Д. Зелинским и В. Н. Ипатьевым, развивались впоследствии во многих направлениях их учениками и последователями.

Исключительно велики заслуги в области изучения синтеза и превращений непредельных углеводородов А. Е. Фаворского и его школы, из которой вышли С. В. Лебедев, И. Н. Назаров и другие ученые.

Создание синтетического каучука С. В. Лебедевым — первое крупное достижение химии полимеров в нашей стране. Это был не случайный успех. Он подготовлен долголетними систематическими исследованиями наших химиков. Ему предшествовали работы по гетерогенно-каталитическому превращению спиртов, позволившие решить проблему получения мономеров, а также глубокие и плодотворные исследования процессов полимеризации диеновых углеводородов различного строения.

В 30—40-х годах крупным достижением советской химии полимеров явилось решение ряда проблем, связанных со свободнорадикальной полимеризацией, открывшее принципы управления процессами полимеризации и пути к новым методам синтеза разнообразных полимеров. Большие успехи достигнуты в области изучения надмолекулярных структур полимеров и связи их со свойствами (В. А. Каргин).

Особенно интересны по своим свойствам полимерные элементоорганические соединения. После работ К. А. Андрианова с сотрудниками в 40-х годах в Советском Союзе были впервые в мире налажены производства некоторых полиорганосилоксанов.

За 50 лет Советской власти отечественная школа химиков — специалистов по полиэлементоорганическим соединениям — получила мировое признание.

Однако эти работы составляют лишь часть многочисленных выдающихся исследований по химии элементоорганических соединений, проводимых в Советском Союзе главным образом под руководством А. Н. Несмеянова. Значение элементоорганических соединений огромно. Одни из них служат промежуточными продуктами синтеза или катализаторами, другие входят в качестве основы или неотъемлемой части в специальные пластмассы, каучуки, синтетические волокна, изоляционные или смазочные материалы, антидетонаторы, медицинские препараты и т. д.

Все эти соединения обладают крайним разнообразием форм химической организации: различными типами и энергиями хими-

ческих связей, а отсюда и огромным диапазоном химической активности. Поэтому исследование их представляет громадный теоретический и практический интерес.

Период после 40-х годов стал временем расцвета химии элементоорганических соединений в нашей стране. На базе лабораторий А. Н. Несмеянова в МГУ, Институте органической химии АН СССР и позднее созданного Института химии элементоорганических соединений АН СССР возник крупнейший центр химии элементоорганических соединений, из которого вышли многие выдающиеся ученые.

Элементоорганическая химия в настоящее время по существу превратилась в мост, соединяющий органическую и неорганическую химию.

Особое место в отечественной органической химии занимают исследования по химии природных соединений.

В середине 30-х годов, когда в нашей стране интенсивно развивались исследования по синтетической и технической химии, изучению природных соединений уделялось гораздо меньше внимания. Относительно замедленное развитие химии природных соединений в СССР продолжалось и в первые годы после Великой Отечественной войны. Однако уже в то время закладывалось основание для расширения исследований самых разнообразных групп природных соединений.

В различных городах нашей страны начали активно работать научные центры по химии алкалоидов (в Москве, Ташкенте и других городах), по химии стероидов (в Москве), по химии терпенов и эфирных масел (в Казани и Ленинграде), по химии антибиотиков, по химии аминокислот, полипептидов и белков (в Москве, Ленинграде и других городах).

В 50—60-х годах в СССР темпы роста химии природных соединений значительно возросли. Это продолжающееся ускорение темпов развития сопровождалось и качественными изменениями. Вместо преимущественно описательного подхода к изучению химии природных соединений все больший вес приобретают их химические исследования в непосредственной связи с познанием их биологических функций. Таким образом, начала складываться современная биоорганическая химия. Этот процесс в нашей стране, как и во всем мире, происходил параллельно с развитием биологической химии и молекулярной биологии, что нашло свое выражение в расширении комплексных исследований важнейших типов природных веществ (в первую очередь биополимеров — белков, нуклеиновых кислот, а также биорегуляторов — ферментов, гормонов, витаминов и т. д.).

Возникновение и развитие биоорганической химии было тесным образом связано с широким внедрением новейших физико-химических методов исследования в лабораторную практику. Были созданы многочисленные методы, позволяющие осуществлять быстрое разделение и выяснение строения сложнейших

природных соединений. Значительные успехи были достигнуты в области их синтеза. Усовершенствование методов эксперимента сопровождалось еще большим ускорением темпов развития этой отрасли органической химии.

В настоящее время исследования по химии природных соединений сосредоточены в Институте химии природных соединений АН СССР, а также других научных учреждений. В СССР достигнуты успехи в разработке самых разнообразных разделов химии природных соединений биоорганической химии (А. Н. Белозерский, М. М. Шемякин и др.).

Итоги полувекового развития советской органической химии показывают новые рубежи, на которые вышла наша наука. Многочисленный отряд советских химиков-органиков готов к решению важных и почетных задач, направленных на повышение благосостояния нашего народа.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧТО ЧИТАТЬ ПО ХИМИИ?

АГАФОШИН Н. П. **Периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева.** М., «Просвещение», 1973.

Основная задача книги — дать всестороннюю трактовку периодического закона и периодической системы на современном научном уровне. Она открывает серию книг — обзор элементов по группам. Дает основные теоретические предпосылки для освещения материала всех последующих книг.

Основная часть книги посвящена трактовке закона с точки зрения открытий в физике на рубеже XIX—XX вв. и по настоящее время. Для такого рассмотрения автор подробно останавливается на строении атома, составе и строении электронной оболочки, количественных характеристиках этого строения — квантовых числах. Все это позволяет автору достаточно глубоко и полно показать физический смысл периодического закона.

БУСЕВ А. А. и др. **Словарь химических терминов.** М., «Просвещение», 1971.

Книга представляет собой словарь-справочник химических терминов. В словаре даны важнейшие сведения по общей, неорганической, аналитической, органической химии и химическим производствам. Помещены также термины, относящиеся к радиохимии, полимерам, химии редких элементов, химизации сельского хозяйства, а также биохимии и геохимии.

Около 1500 терминов, расположенных в алфавитном порядке, объяснены в простой и доступной форме.

Эта книга поможет учащимся в самостоятельной работе с учебной, научно-популярной и периодической литературой.

ВОСКРЕСЕНСКИЙ П. И. и др. **Основы химического анализа**, изд. 2. М., «Просвещение», 1971.

Учебное пособие для учащихся 9—10 классов (факультативный курс) написано в соответствии с программой, утвержденной Министерством просвещения СССР. Оно включает три раздела: техника лабораторных работ, качественный анализ и количественный анализ. При изучении техники лабораторных работ главное место отводится практическим занятиям; качественный анализ рекомендуется проводить наиболее экономным полумикрометодом. В конце каждого раздела даны контрольные вопросы.

ВОСКРЕСЕНСКИЙ П. И. и др. **Справочник по химии**, изд. 2. М., «Просвещение», 1970.

Изучая химию, школьники убеждаются, что курс ее очень обширен и включает много разнообразных сведений. Их трудно запомнить, но это и не нужно: по всем разделам химии есть многочисленная справочная литература. Специально для учащихся выпускается «Справочник по химии», который объединяет сведения по общей, неорганической, органической химии, химическим производствам, технике лабораторных работ и химическим профессиям.

ЕВСЕЕВА И. И. и др. **Химия в сельском хозяйстве.** М., «Просвещение», 1973.

Учебное пособие для факультативных занятий учащихся десятых классов написано в соответствии с программой факультативного курса «Химия в сельском хозяйстве». Теоретический материал в ней изложен кратко, доступно, на

современном научном уровне. Пособие содержит большое количество практических работ, которые учащиеся смогут проводить и в полевых условиях, и в лаборатории.

«Книга для чтения по неорганической химии», ч. I и II. Сост. В. А. Крицман. М., «Просвещение», 1974.

Книга содержит статьи, дополняющие и расширяющие материал по химии, данный в школьном учебнике. Пособие начинается с раздела из истории химии, показана роль М. В. Ломоносова в развитии химии. В следующих главах описаны опыты, связанные с открытием кислорода и водорода, даны представления о химизме горения веществ от древности до наших дней. Много новых сведений получат учащиеся о галогенах, сере и важнейших классах неорганических соединений, а также о строении вещества с учетом современного состояния науки.

ЛАПОТЫШКИН Н. И. **В мире сплавов.** М., «Просвещение», 1973.

В книге рассказывается о сплавах, давно известных человеку или только вступающих в жизнь. Сплавы, знакомые учащимся по школьному курсу, по-новому освещены автором, который заставляет и в привычных вещах увидеть необычное и интересное. В пособии раскрыты физические и химические свойства сплавов, их кристаллическое строение и рассказано, как эти свойства использованы человеком, о методах получения сплавов.

В книге рассказано и о сплавах, которые не упоминаются в учебниках (сплавы циркония, гафния и др.).

Книга будет хорошим дополнением к школьному учебнику.

ПОПОВА Л. Ф. **От лития до цезия. Элементы I группы периодической системы Д. И. Менделеева.** М., «Просвещение», 1972.

Книга об элементах I группы периодической системы Д. И. Менделеева углубляет и расширяет программный курс по этой теме.

В книге рассматриваются химические свойства элементов главной и побочной подгрупп, а также свойства их соединений на основании строения атомов. В доступной для учащихся форме излагается теория металлической связи, на основе которой объясняются главнейшие физические свойства щелочных металлов подгруппы меди (твердость, температура плавления и кипения и т. д.). Применение щелочных металлов и металлов подгруппы меди разбирается с учетом их физических и химических свойств. Многочисленные иллюстрации помогают раскрыть содержание темы.

Книга облегчит учащимся усвоение основного школьного курса, повысит интерес к химии как науке.

ПОТАПОВ В. М. и др. **Строение и свойства органических веществ.** М., «Просвещение», 1972.

Эта книга — пособие для факультативных занятий по химии для средней школы. Книга знакомит с основами современной органической химии, характерной чертой которой является переход от простого описания к более глубокому пониманию закономерностей. Читатель получит представление об электронном и пространственном строении органических соединений, механизмах реакций, наиболее перспективных способах получения важнейших органических соединений.

СОБОЛЕВСКИЙ В. И. **Замечательные минералы.** М., «Просвещение», 1971.

В книге юный читатель познакомится с историей различных минералов, узнает, как ведут поиски, разрабатываются и добываются минералы, где применяются и какое значение имеют они для современной промышленности. Кроме того, рассказано о том, как вести поиски минералов, как их собирать и составлять коллекции.

ФАДЕЕВ Г. Н. **Пятая вертикаль периодической системы. Элементы V группы периодической системы Д. И. Менделеева.** М., «Просвещение», 1973.

В книгах рассказывается об элементах V группы периодической системы Д. И. Менделеева.

Автор кратко и увлекательно описывает обстановку, в которой проводились открытия элементов этой группы, а также рассматривает их соединения и свойства.

Данное пособие поможет учащимся углубить знания по химии, расширить представления о таких элементах, как ванадий, ниобий, тантал, роль которых в радиоэлектронике и полупроводниковой технике возрастает в связи с научно-техническим прогрессом.

ЭПШТЕЙН Д. А. **Химия в промышленности.** М., «Просвещение», 1973.

Книга написана для учащихся средних общеобразовательных школ, которые заинтересовались вопросами применения химии в производстве, пожелали более глубоко, нежели это дается в общем курсе химии, узнать, как работают химические заводы, что такое химизация народного хозяйства СССР, как она содействует прогрессу науки и техники, как решаются инженерно-химические задачи.

Она знакомит с важнейшими направлениями развития химической промышленности и на этой основе с общими принципами химической технологии, ее закономерностями.

КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

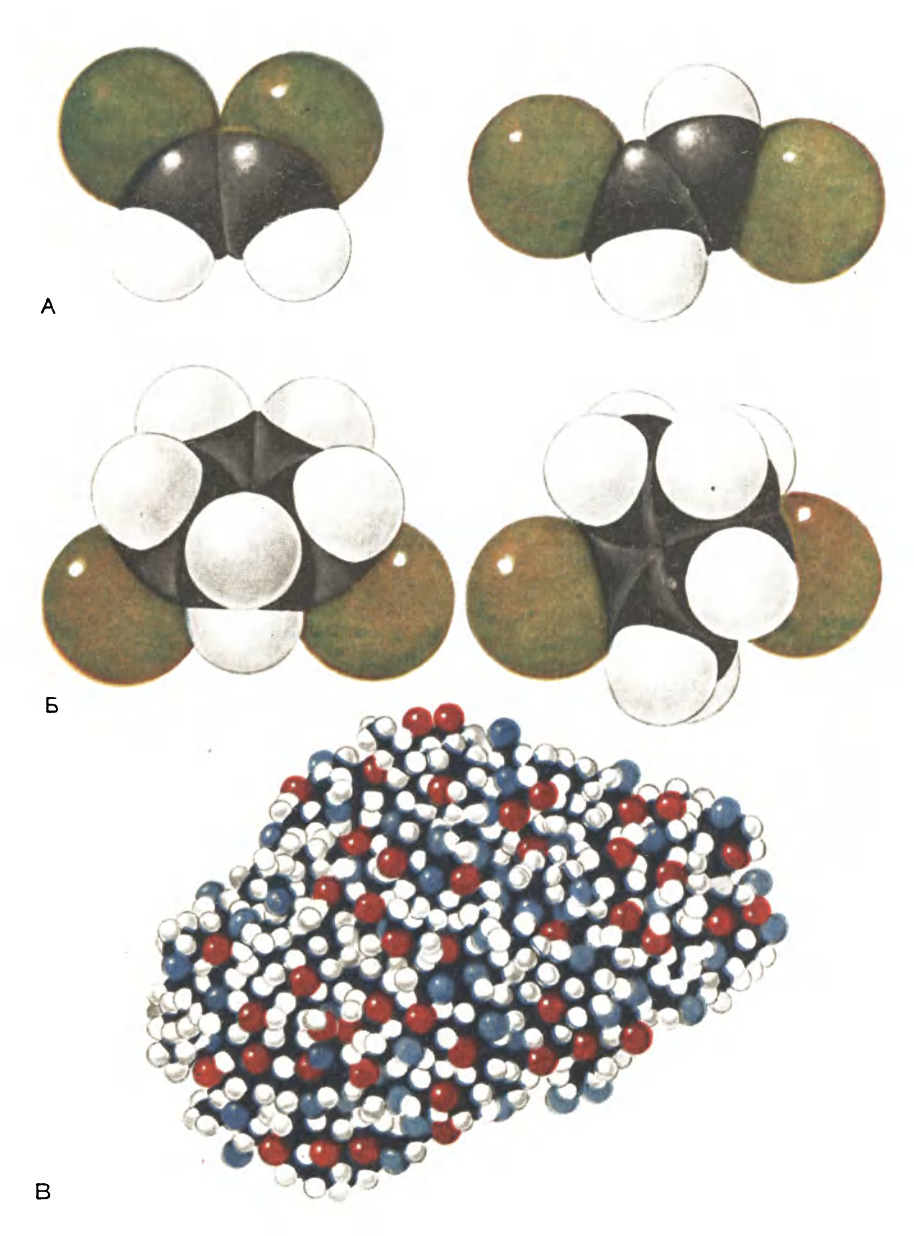
Редактор *В. В. Баулина*
Переплет художника *К. И. Милаева.*
Художественный редактор *Г. А. Жегин.*
Технический редактор *М. М. Широкова*
Корректор *Т. А. Кузнецова*

Сдано в набор 1/XI 1973 г. Подписано к печати 5/VI 1974 г. $60\times90^1/_{16}$. Бумага типограф. № 2. Печ. л. 17,00+0,75 л. вкл. Уч.-изд. л. 17,19+вкл. 0,72 л. Тираж 100 тыс. экз. А05068.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета Совета Министров РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

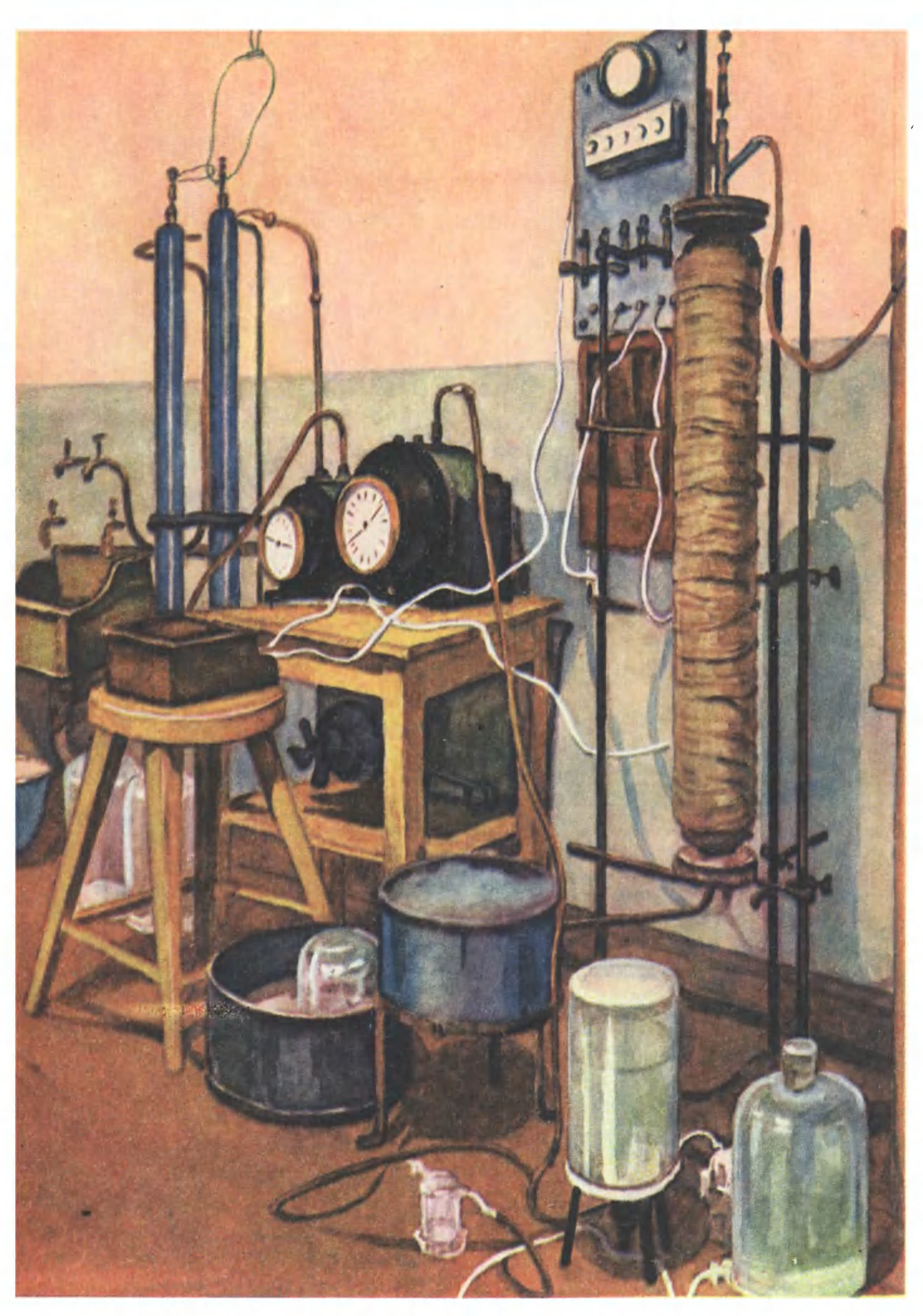
Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Ярославль, ул Свободы, 97 Зак. № 828.

Цена без переплата 55 коп., переплет 10 коп.

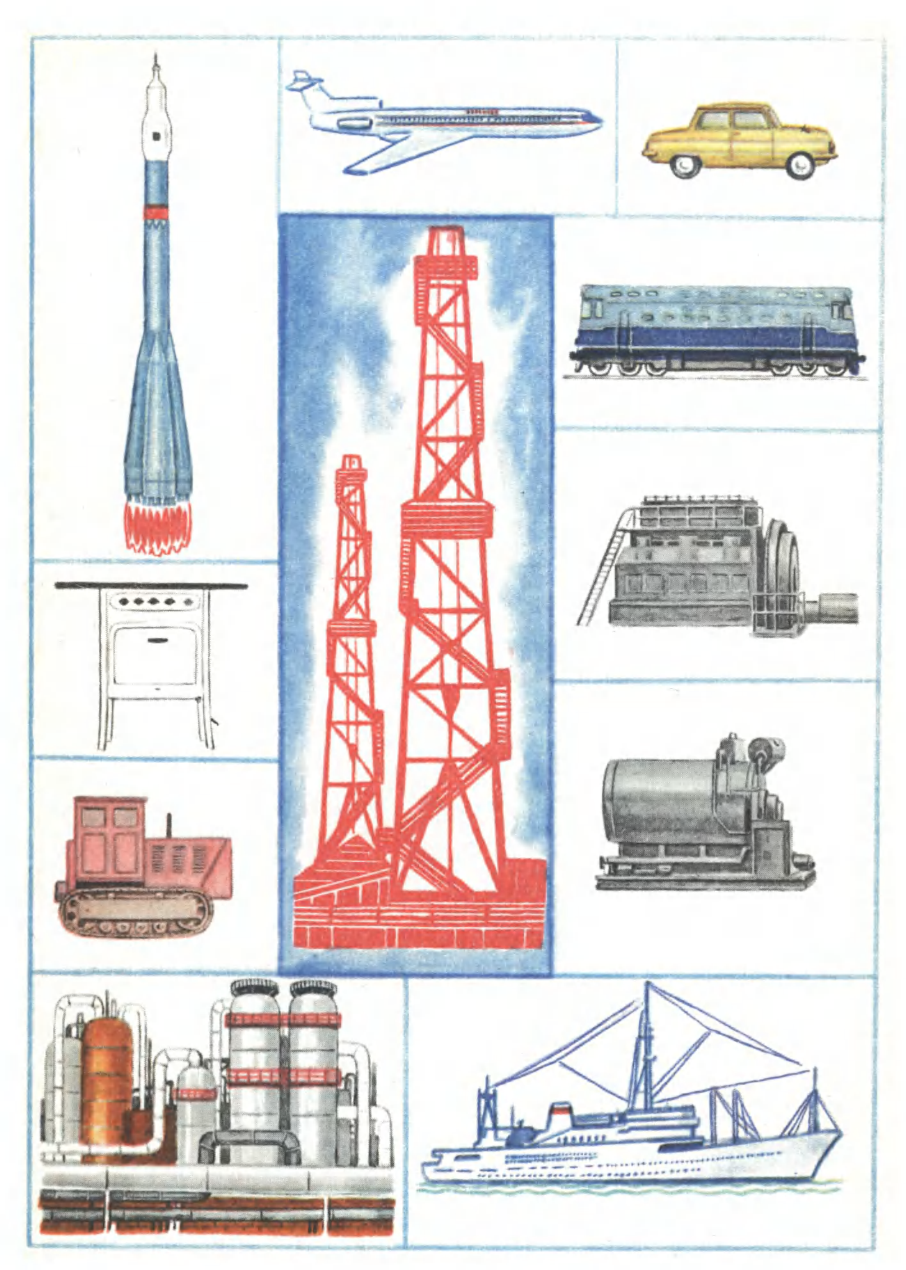


Модели молекул органических веществ (*по Стюарту*):

А — *цис*- и *транс*-изомеров дихлорэтана, Б — *цис*- и *транс*-изомеров дихлорциклопентана; В — миоглобина



Лаборатория С. В. Лебедева (с рисунка А. П. Остроумовой-Лебедевой).



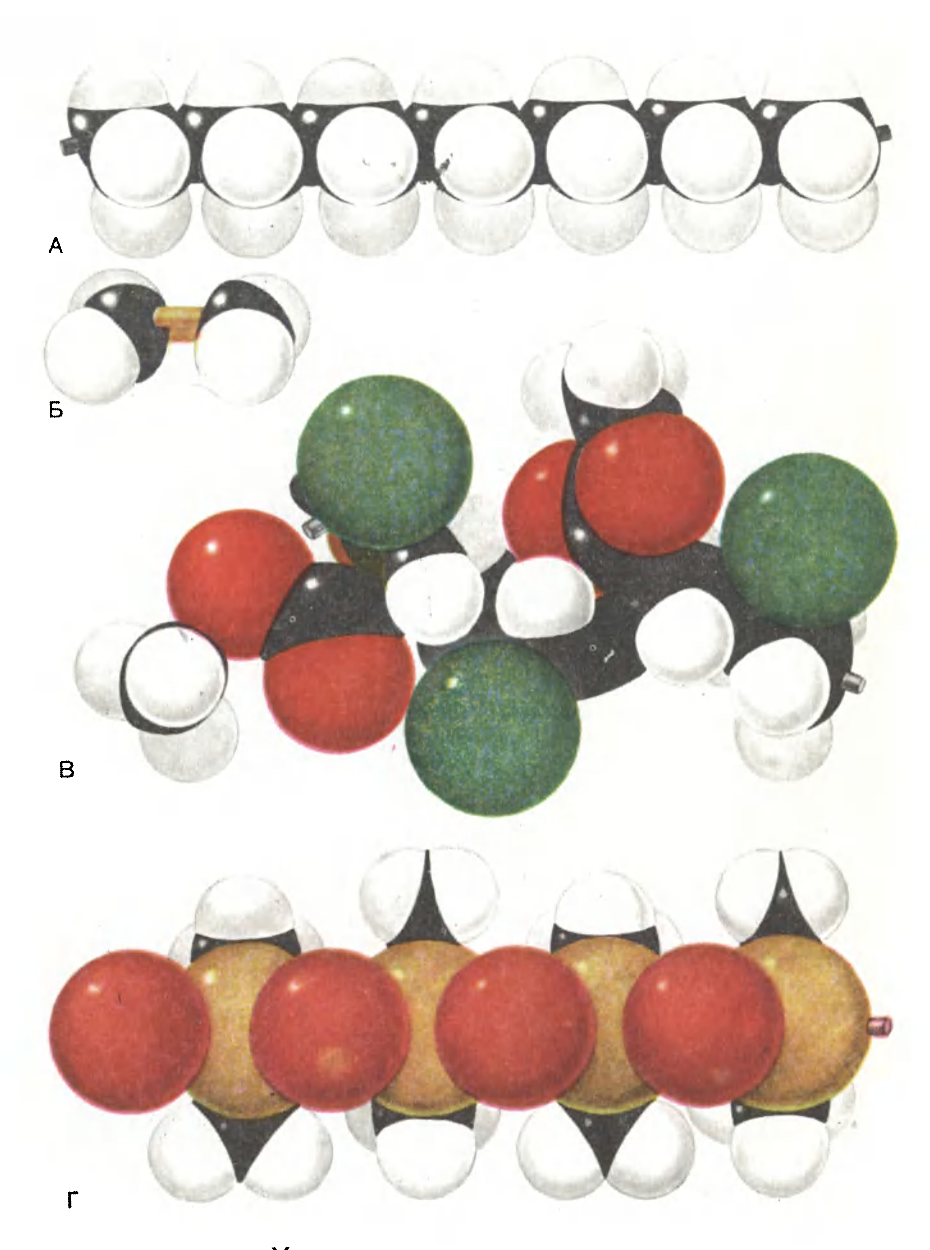
Нефть и газ — сырье для производства горючего.

III.

Вид коксовой батареи во время выдачи кокса

IV.

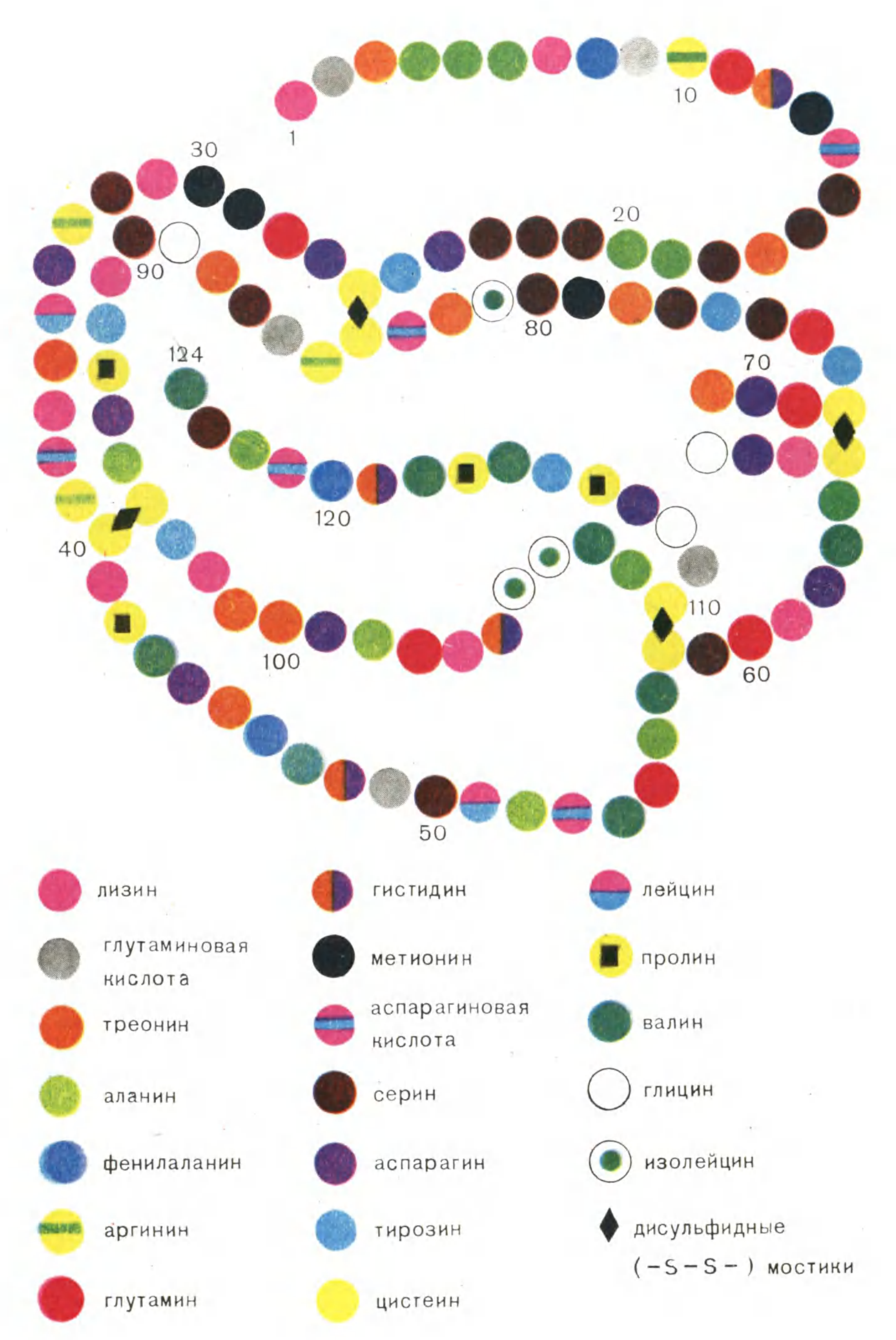
Продукты, получаемые из угля



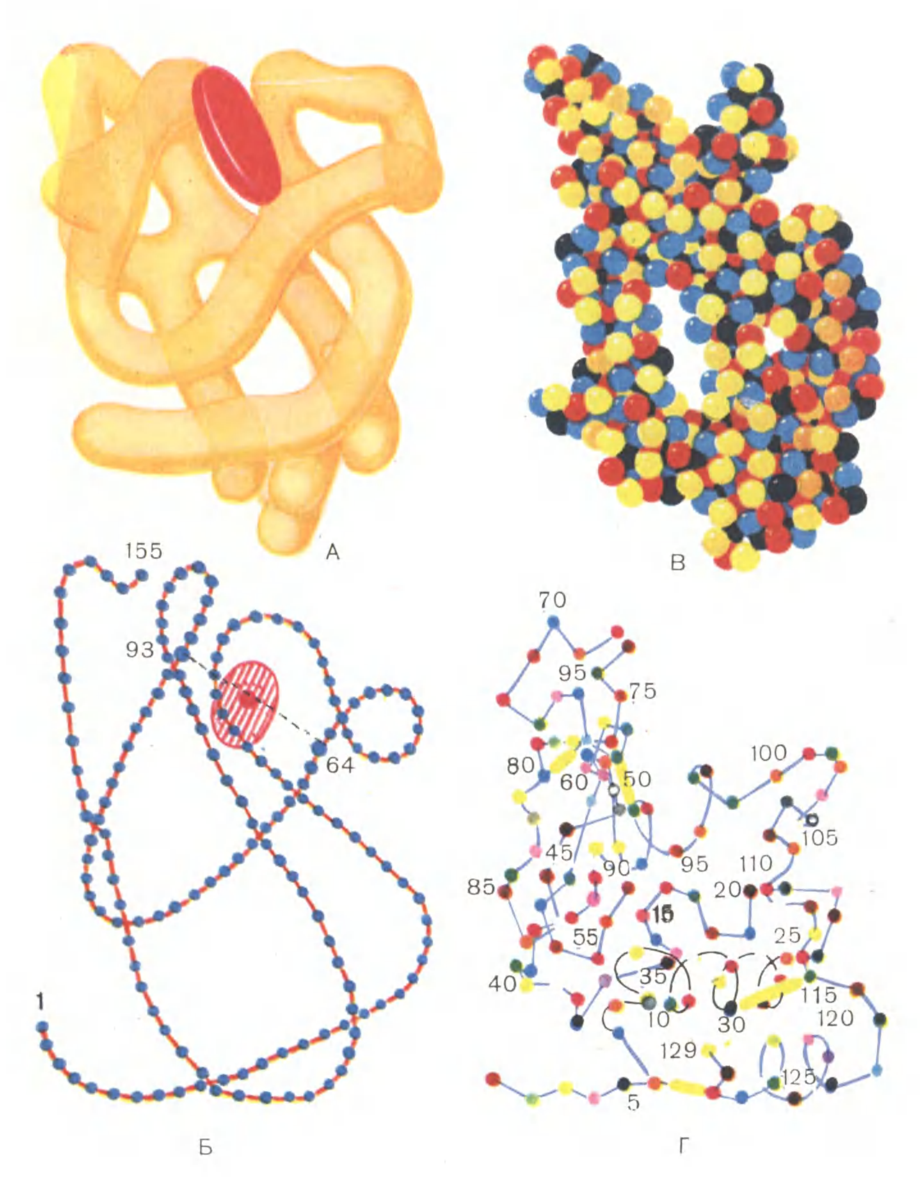
Модели молекул органических веществ:

А — полиэтилена, Б — этилена, В — сополимера винилхлорида и винилацетата, Г — полиметилсилоксана

Эти приятные на вид и вкусные (по мнению тех, кто их пробовал) блюда — искусственные продукты питания.



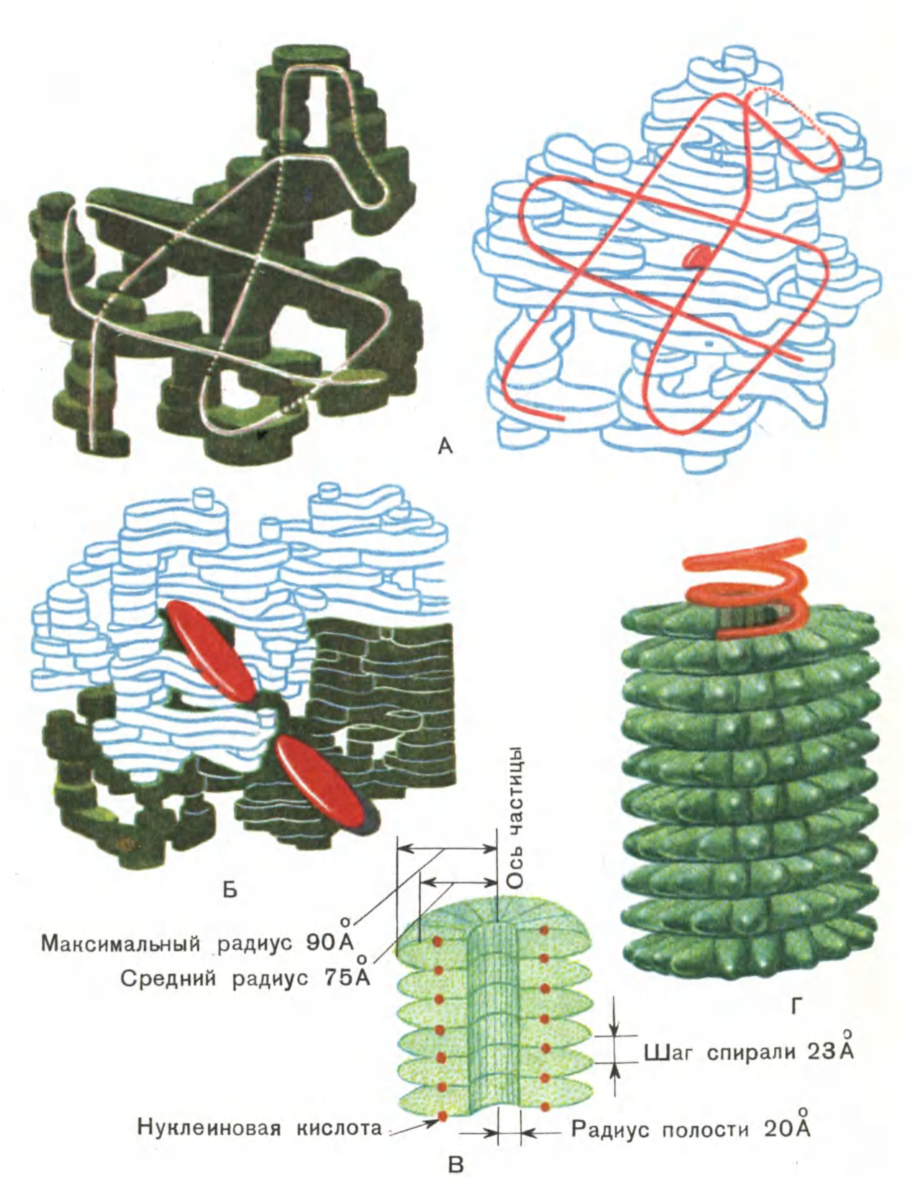
VIII. Первичная структура молекулы рибонуклеазы.



Третичная структура молекул миоглобина, рибонуклеазы и лизоцима.

А — молекула миоглобина, боковые цепи на рисунке не обозначены и показано расположение в пространстве лишь хребта полипептидной цепи, красный диск в верхней части рисунка — группа гема, Б – схема, показывающая ход полипептидной цепи в молекуле миоглобина, цифрами указаны номера аминокислотных остатков в цепи, с которыми соединена группа гема, а также первый и последний остатки в цепи, В модель молекулы рибонуклеазы, каждый шар, различимый на рисунке, обозначает отдельный атом, в том числе и в радикалах аминокислот, Г — молекула лизоцима, показан хребет полипептидной цепи, а радикалы аминокислотных остатков не обозначены, цифрами указаны номера аминокислотных остатков, желтые прямоугольники указывают местоположение дисульфидных мостиков, на схеме ясно различимы участки α-спирали

IX.



Четвертичная структура белковых молекул.

А — модель субъединиц гемоглобина типа β(слева) и α (справа), блоки, из которых составлены модели, характеризуют распределение электронных плоскостей в разных частях молекулы, красная (справа) и белая (слева) непрерывные линии указывают расположение хребта полипептидной цепи, Б — модель трехмерной модели гемоглобина, субъединицы типа α (белые) и β (зеленые) расположены по углам почти правильного тетраэдра красные диски — группы гема, В — схема расположения субъединиц в молекуле вируса табачной мозаики (разрез), Г - фотография вируса табачной мозаики, снаружи видны белковые субъединицы, красная спираль — нуклеиновая кислота

X.

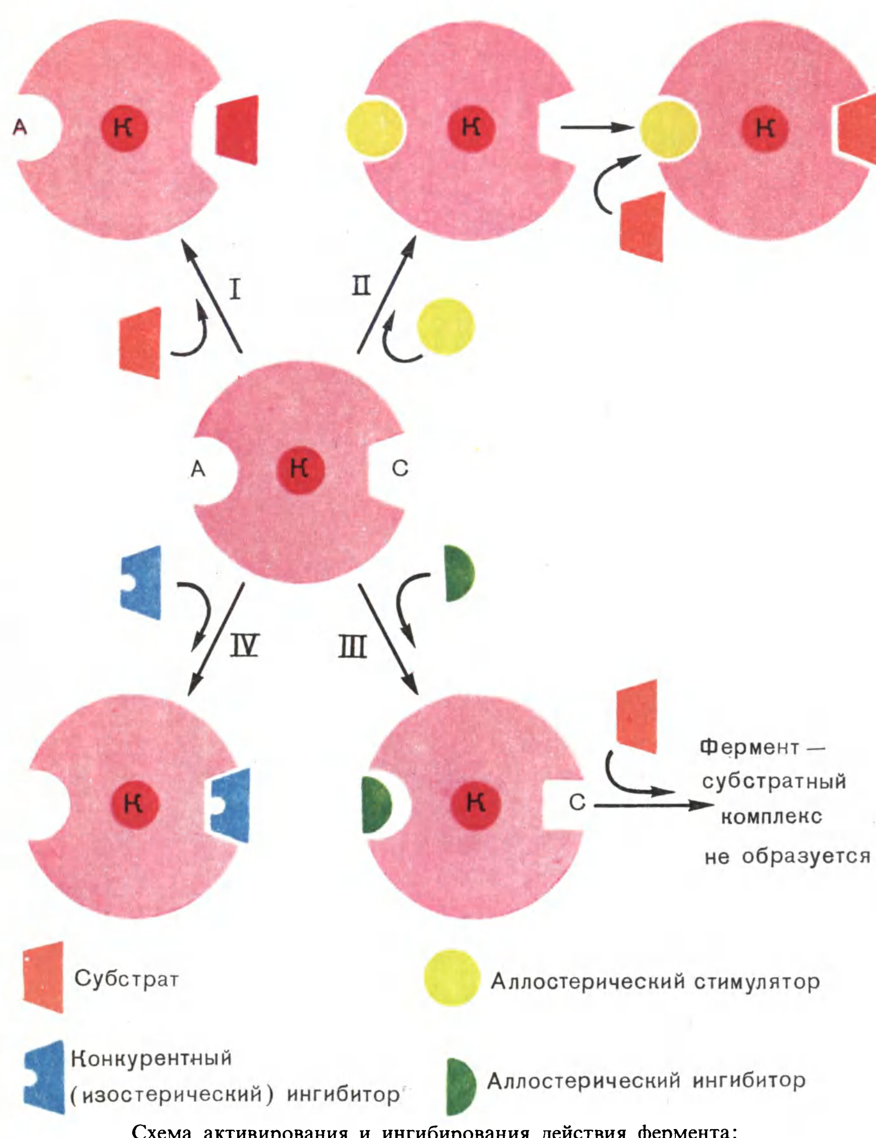


Схема активирования и ингибирования действия фермента:

А — аллостерический центр фермента, К — каталитический центр фермента, С — субстратный центр фермента Каталитический и субстратный центры образуют активный центр

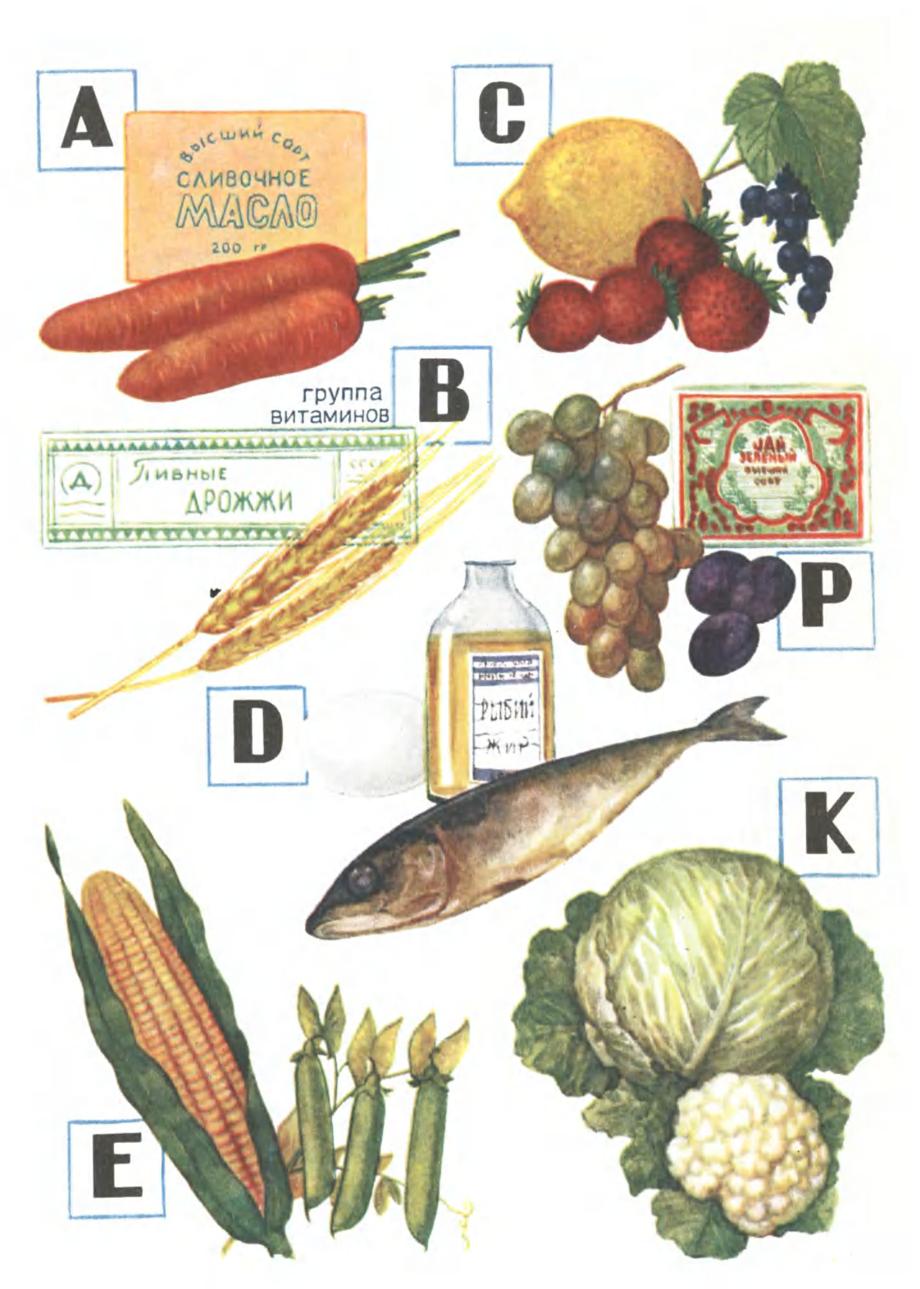
I — схема взаимодействия фермента с субстратом, полного совпадения пространственного строения субстратного центра и субстрата нет, вследствие чего не наблюдается полного контакта между ферментом и субстратом, активность фермента далека от максимума

II — в результате взаимодействия фермента с аллостерическим стимулятором каталитический центр сближается с субстратом, причем последний приобретает форму, полностью совпадающую с формой субстрата Вследствии этого образуется полноценный фермент-субстратный комплекс, активность фермента максимальна

III — взаимодействие фермента с аллостерическим ингибитором сопровождается деформацией субстратного центра, по которому становится невозможным присоединение субстрата, фермент полностью ингибируется,

IV — к субстратному центру фермента присоединяется вместо субстрата похожий на него по пространственному строению конкурентный ингибитор, активность фермента полностью подавлена

XI.



Источники витаминов